

ESTUDO AB INITIO DA ADSORÇÃO DE CO₂ SOBRE CLUSTERS DE 13 ÁTOMOS VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

KRYS E. A. BATISTA¹; VIVIANNE K. OCAMPO-RESTREPO²; MARINALVA D. SOARES³, MARCOS G. QUILES⁴; JUAREZ L. F. DA SILVA⁵; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁶

¹Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física - keabatista@gmail.com

²Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos - vivianne.ocampo@correounivalle.edu.co

³Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos - mdiasoares@gmail.com

⁴Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos - quiles@gmail.com

⁵Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos - juarez_dasilva@iqsc.usp.br

⁶Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física - mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera gerado por combustíveis fósseis é um dos responsáveis pelo aquecimento global e outros problemas ambientais (GREEN, et al., 2018). Diante disso, existe um grande esforço na busca por soluções para conter este problema, dando origem a diversos estudos que buscam reduzir, capturar e até mesmo converter CO₂ em novos produtos (IYEMPERUMAL, et al., 2017 e LIU, et al., 2017). No entanto, primeiramente precisamos encontrar alternativas para ativar CO₂. Nesse contexto, clusters de metais de transição (MTs) são possíveis candidatos à substratos para a adsorção e ativação de CO₂, uma vez que possuem uma forte dependência com o tamanho, geometria e composição. Estudos recentes mostram que clusters de MTs possuem grande potencial para a redução e ativação de CO₂, uma vez que suas propriedades catalíticas podem ser ajustadas pelo tamanho e composição (GREEN et al, 2018). Similarmente, um estudo recente de clusters suportados mostrou que a forma geométrica dos clusters também tem um papel importante na ativação de CO₂ (LIU et al, 2017). Apesar dos diversos avanços na adsorção de CO₂ sobre clusters, o entendimento do processo de adsorção está longe de ser completo, pois vários estudos focam na adsorção de CO₂ sobre os MTs 3d e alguns 5d. Diante disso, os MTs 4d são pouco explorados, principalmente os sistemas Ru, Rh, Pd e Ag com 13 átomos. Assim, realizamos o estudo da adsorção de CO₂ sobre clusters de 13 átomos, onde selecionamos os metais de transição 4d, Ru, Rh, Pd e Ag, no modelo icosaedro (ICO) e a estrutura mais estável do metal isolado (pGMC). Dessa forma, nosso objetivo é realizar uma investigação teórica, via simulação computacional da adsorção de CO₂ sobre clusters, a fim de entender como ocorre o processo de adsorção, através da análise de propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e de carga.

2. METODOLOGIA

Nossa metodologia é baseada em cálculos de primeiros princípios, onde utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade - DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965), com os funcionais de troca e correlação PBE (PERDEW, et al., 1996) e correções de van der Waals (vdW) (GRIMME, et al., 2010). Esta metodologia está implementada no código computacional *Vienna Ab-initio Simulation Package* - VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996), onde a mesma

utiliza a densidade eletrônica como variável chave, escrevendo a energia total e as demais propriedades do sistema como funcionais da densidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente realizamos o estudo dos clusters de 13 átomos isolados, onde determinamos as pGMCs para Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , no qual observamos (Figura 1) que Ru_{13} e Rh_{13} têm preferência por estruturas abertas, enquanto Pd_{13} e Ag_{13} preferem estruturas compactas (PIOTROWSKI, et al., 2010 e CHAVES, et al., 2017). Em seguida, realizamos a adsorção de CO_2 sobre Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} nas configurações ICO e pGMC, onde obtivemos as configurações mais estáveis para os sistemas com a molécula adsorvida (Figura 1). Com isso, verificamos que a energia de adsorção é mais intensa para sistemas com menor ocupação dos estados d , ou seja, para os sistemas $4d$ do início da série. Assim, a energia de adsorção diminui de Ru para Pd nas configurações ICO e de Ru para Ag nas pGMCs. As configurações mais estáveis para Ru, Rh e Pd são ICO, enquanto para Ag, a configuração mais estável é um ICO distorcido, onde a distorção está relacionada à fluxionalidade dinâmica estrutural. Dessa forma, verificamos que CO_2 possui preferência por estruturas compactas, além disso, quando isolada, a configuração ICO é menos estável que a pGMC, logo CO_2 prefere interagir com a configuração ICO, pois possuiu mais sítios ativos. Considerando as configurações mais estáveis, a adsorção da molécula acontece nas sítios *hollow* (Ru), *bridge* (Ru e Pd) e *top* (Ag), onde a geometria da molécula possui papel fundamental na energia de adsorção. Por exemplo, para Ru, Rh e Pd os maiores valores de energia de adsorção (em módulo) são obtidos para as configurações onde a molécula interage na forma angular. No entanto, esse comportamento não é observado para Ag, uma vez que a molécula prefere interagir na geometria linear. Nesses casos, existe um mecanismo de interação denominado quimissorção (CO_2 angular) e fisissorção (CO_2 linear) que explica a preferência de interação nesses sistemas.

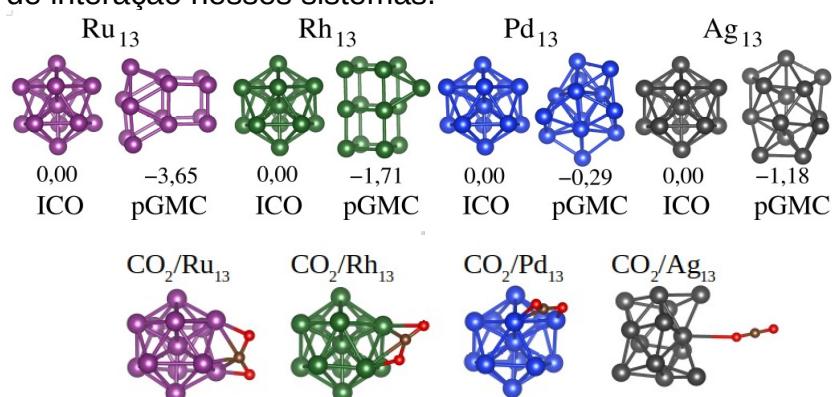


FIGURA 1: Estruturas mais estáveis (pGMCs) e icosaedros (ICO) para Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , com suas respectivas energias relativas e, abaixo, configurações mais estáveis para $\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$ e $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$.

Em relação as análises estruturais, obtivemos algumas propriedades como comprimento de ligação ($d_{\text{C-O}}$), as distâncias C-TM ($d_{\text{C-TM}}$), O-TM ($d_{\text{O-TM}}$) e ângulo, onde observamos que $d_{\text{C-O}}$ é maior para energias de adsorção mais intensas, com exceção de $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$, pois $d_{\text{C-O}}$ é constante. Nesse caso, $d_{\text{C-O}}$ está diretamente relacionada com o sítio de adsorção assim, quando CO_2 adsorve nos sítios *bridge* ou *hollow*, ocorre mudança na geometria da molécula, tornando-se angular e aumentando a $d_{\text{C-O}}$, já que CO_2 passa a interagir com outros átomos do cluster. No

entanto, comportamento oposto é obtido para as d_{C-TM} , d_{O-TM} e ângulo, uma vez que a energia de adsorção aumenta com a redução dessas propriedades. Através da carga efetiva de Bader (Q_{eff}^B), verificamos que o cluster transfere carga para a molécula, tornando-a aniónica, dessa forma, quanto maior a energia de adsorção, maior a transferência de carga. Para Ru, Rh e Pd a transferência de carga é maior, pois a energia de adsorção aumenta de Ru para Pd e CO_2 muda a geometria de linear para angular. Para Ag, a energia de adsorção é menos intensa e CO_2 não muda a geometria, consequentemente a transferência de carga é mínima. Em relação a frequência vibracional, a adsorção de CO_2 sobre os clusters de Ru, Rh e Pd ativa o modo assimétrico no espectro e desloca os modos simétricos e *bending*, em comparação com a molécula isolada. A ativação do modo assimétrico é devido ao momento de dipolo do CO_2 adsorvido, consequência da geometria angular adotada por CO_2 quando adsorve sobre esses sistemas. Por outro lado, a adsorção de CO_2 sobre Ag tem comportamento similar à molécula isolada, uma vez que após a adsorção, CO_2 continua linear.

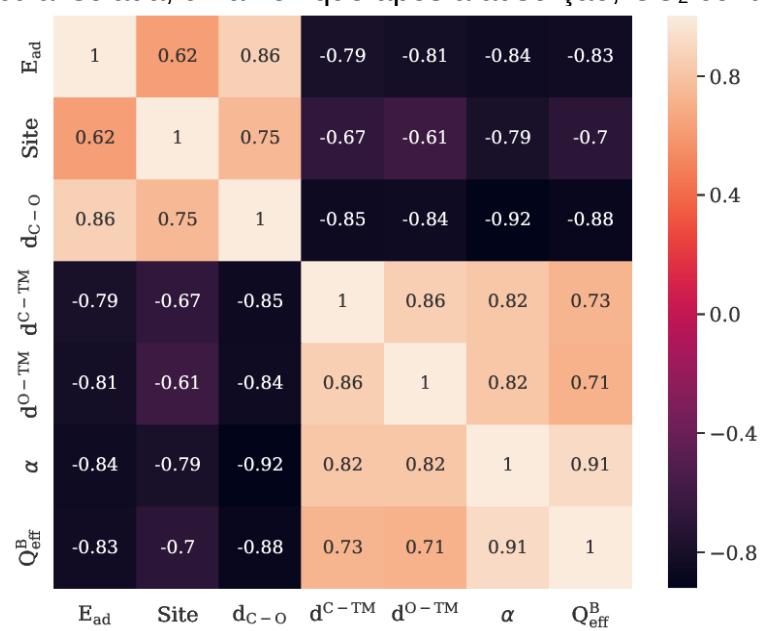


FIGURA 2: Matriz de correlação para energia de adsorção (E_{ad}), sítio de adsorção (site), comprimento de ligação (d_{C-O}), distâncias entre os átomos de C-TM (d_{C-TM}), O-TM (d_{O-TM}), ângulo da molécula (α) e carga effetiva de Bader (Q_{eff}^B).

Para correlacionar as propriedades energéticas, estruturais e de carga, empregamos a correlação de Spearman (SPEARMAN, 1987), onde a partir dos coeficientes de Spearman, observamos as tendências e a correlação entre as propriedades (Figura 2). Assim, a energia de adsorção *versus* sítio, d_{C-O} e Q_{eff}^B , apresentam uma correlação crescente, onde aumento da intensidade da energia de adsorção está diretamente relacionada com sítio de adsorção e maiores d_{C-O} . Por outro lado, o aumento da energia de adsorção (em módulo) ocorrem para menores d_{C-TM} , d_{O-TM} e ângulo. Dessa forma, para obtermos energias de adsorção mais intensas é preciso considerar sistemas com maiores d_{C-O} , onde CO_2 interage com pelo menos dois átomos do cluster. Os ângulos, por sua vez, devem ser menores, o que aumenta a transferência de carga do cluster para a molécula, ativando CO_2 (BATISTA, et al., 2019).

4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo computacional, utilizando DFT-PBE+vdW, a fim de investigar o processo de adsorção de CO₂ sobre clusters de Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃ nas configurações ICO e pGMC. Com isso, nossos resultados mostram que a energia de adsorção é mais intensa para metais do início da série 4d, aumentando de Ru para Ag, exceto na configuração ICO. Além disso, a adsorção de CO₂ sobre esses sistemas, muda a geometria da molécula, assumindo a forma angular. Nesses casos, o processo de adsorção sobre os clusters acontece através do mecanismo de interação denominado quimissorção, para CO₂ angular e fisissorção, para CO₂ linear. Assim, a ativação de CO₂ ocorre somente através de quimissorção, onde o cluster transfere carga para a molécula, tornando-a aniônica, sendo comprovado por nossas análises de carga efetiva de Bader e frequência vibracional.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GREEN, A. E.; Justen, et al. IR Signature of Size-Selective CO₂ Activation on Small Platinum Cluster Anions, Pt⁻ⁿ (n = 4–7). **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 57, p. 14822, 2018.

IYEMPERUMAL, S. K.; DESKINS, N. A. Activation of CO₂ by Supported Cu Clusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 28788, 2017.

LIU, L.; LIU, Z.; Sun, H.; ZHAO, X. Morphological Effects of Au₁₃ Clusters on the Adsorption of CO₂ over Anatase TiO₂ (101). **Appl. Surf. Sci.**, v. 399, p. 469, 2017.

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.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **J. Chem. Phys.**, v. 132, p. 154104, 2010.

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.

PIOTROWSKI, M. J. et al. Density Functional Theory Investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom Metal Clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 155446, 2010.

CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. 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. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 15484, 2017.

SPEARMAN, C. The Proof and Measurement of Association Between two Things. **Am. J. Psychol.**, v. 100, p. 441–471, 1987.

BATISTA, K. E. A. et al. Ab-Initio Investigation of CO₂ Adsorption on 13-atom 4d Clusters. Artigo submetido à revista **Journal of Chemical Information and Modeling**.