

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE Ir_n (n = 2-7)

ALEX FERNANDES YONEZAWA¹; GLÁUCIO RÉGIS NAGURNIAK²; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas – alex-yon@hotmail.com.br

² Universidade Federal de Santa Catarina – glaucio.grn@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Em nanoescala, aglomerados atômicos envolvendo metais de transição apresentam propriedades que divergem das observadas em fase cristalina, como presença de momento magnético relevante em elementos que a priori são não-magnéticos (REDDY; KHANNA; DUNLAP, 1993), alta reatividade de elementos macroscopicamente inertes (TURNER, 2008), etc. Isto nos abre novos horizontes para aplicações nas mais diversas áreas, seja na catálise para reações químicas (COLLE *et al.*, 2008), conversão de poluentes em escapamentos de automóveis (KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003), transporte de fármacos (WIJAYA *et al.*, 2009), dentre muitas outras possibilidades.

A criação e contínuo desenvolvimento da Mecânica Quântica têm nos possibilitado estudar as propriedades dos constituintes da matéria de forma aprofundada, permitindo entender como se dão as interações entre estes e abrindo novos ramos de pesquisa. Nanoclusters diferem de moléculas em diversos pontos: enquanto moléculas possuem o comprimento de suas ligações bem definidos, assim como o tipo de ligação química realizado e sua forma (geometria), nanoclusters são relativamente instáveis, possuindo ligações intermediárias (sobreposição de vários tipos de ligações químicas) que podem variar seu comprimento conforme as interações realizadas e o ambiente em que estiver envolto (BALETTI; FERRANDO, 2005; PIOTROWSKI *et al.*, 2018).

Ao realizar a adsorção de uma molécula à nanopartícula, a quantidade de átomos a quem esta se liga é um fator extremamente relevante, assim como quais estão envolvidos na interação (PIOTROWSKI *et al.*, 2012), pois cada átomo pode interagir com quantidades diferentes de vizinhos, influenciando de maneira diferente na constituição do cluster. Assim, para relizar novas ligações, cada uma demandará uma quantidade diferente de energia, havendo certa preferência conforme a geometria assumida pelo sistema (PIOTROWSKI *et al.*, 2018).

Devido ao seu pequeno tamanho, nanopartículas possuem muitos átomos superficiais, expostos ao ambiente (HALDER *et al.*, 2018). Isto resulta numa alta reatividade da partícula, que pode causar até mesmo alterações na geometria do cluster, como é o caso do tetráirídio que, em fase gasosa, se mostra mais estável numa estrutura quadrada (bidimensional), mas ao ser inserida num ambiente rico de moléculas de monóxido de carbono, altera sua estabilidade para um tetraedro (tridimensional) (PIOTROWSKI *et al.*, 2018).

Para este trabalho, estudamos nanoclusters de 2-7 átomos de irídio, pois este elemento possui boa estabilidade em relação ao suporte sobre o qual é depositado, apresenta ótimo desempenho na formação (de modo controlado) de estruturas sobre superfícies sólidas, detém propriedades catalíticas ativas e seletivas, de não-coalescência e resistência à sinterização, que ajudam a evitar um possível envenenamento da nanopartícula (causando a perda de suas propriedades reativas, complicando possíveis aplicações em catálise) (TAYYEM;

HAMAD; PAULUS, 2017, PIOTROWSKI *et al.*, 2018). Nossa estudo se baseia em averiguar, através de simulações computacionais, a estabilidade de estruturas em forma gasosa (sem ligantes), e analisar quais alterações são causadas pela adsorção molecular de CO, NO e SO, que são altamente tóxicas e nocivas ao meio ambiente, assim como a inserção destes clusters em ambientes com excesso destas moléculas.

2. METODOLOGIA

Primeiramente, baseado em princípios físicos e no conhecimento já existente na literatura (PIOTROWSKI *et al.*, 2012; CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017; PIOTROWSKI *et al.*, 2018), montamos estruturas de dois a sete átomos de irídio através do aplicativo de edição molecular Avogadro buscando abranger grande diversidade nas geometrias (simétricas, amorfas, uni, bi e tridimensionais, etc). Este programa utiliza de cálculos clássicos para otimização das estruturas, concedendo uma noção das formas possíveis de o sistema adotar, mas não sendo totalmente confiável. Para um estudo mais aprofundado das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas, assim como da energia e estabilidade de cada sistema (dentre outras grandezas), devemos utilizar princípios da Mecânica Quântica. Utilizamos então do software *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), o qual utiliza da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para lidar com o problema de muitos corpos (elétrons). Este, por sua vez, possui um sistema de otimização eficiente, não necessitando a modelagem de todas as isomerias possíveis para cada tamanho, pois, se necessário, pequenas alterações (ou grandes, em alguns casos) na disposição de alguns átomos são realizadas pelo próprio programa.

O VASP necessita de ajuste prévio de alguns parâmetros, como tamanho do volume considerado, energia de corte para as funções de onda, critérios de convergência em energia, e critérios de convergência em força. Para encontrar quais valores usar, fixamos valores arbitrários para estas grandezas e variamos uma de cada vez, analisando como o sistema responde às mudanças. Neste passo, utilizamos somente duas estruturas de sete átomos: uma sem ligantes e outra com uma molécula de CO ligada a cada átomo do cluster, por serem os casos mais críticos (maior tamanho e presença ou inexistência de outros elementos que não a da própria nanopartícula).

Obtidos os valores necessários, aplicamos aos demais clusters e começamos a realizar as simulações para as estruturas montadas previamente, analisando os valores de energia, momento magnético, número de coordenação e distância média das ligações químicas de cada um, comparando a estabilidade relativa para cada tamanho. Em seguida, começamos a rodar cálculos para um único átomo de irídio, assim como de carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre para determinar a energia de ligação tanto na formação da nanopartícula quanto ao adsorver cada molécula às estruturas. Durante este processo, também selecionamos as estruturas mais estáveis de cada tamanho para realizar a adsorção de moléculas de CO, NO e SO em todos os sítios não equivalentes, no intuito de verificar qual se mostra preferencial para a molécula se adsorver.

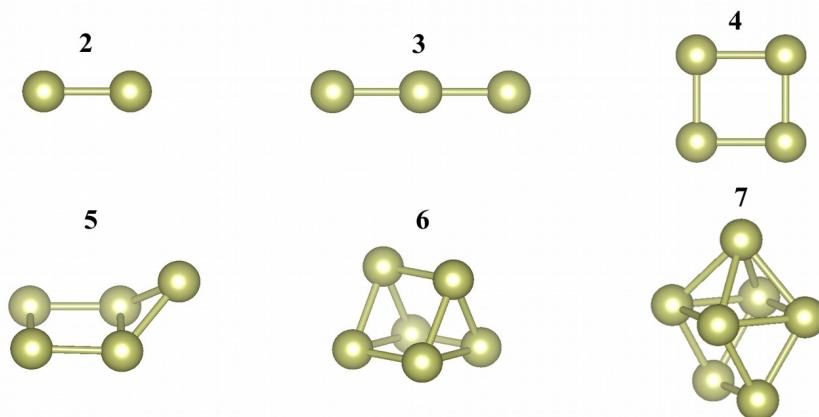
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao final da montagem de estruturas, obtivemos 1 estrutura de dois átomos, 2 estruturas de três átomos, 7 de quatro, 16 de cinco, 38 de seis e 55 estruturas de sete átomos. Após realizado os cálculos e otimizações computacionais pelo

VASP, algumas estruturas convergiram para a mesma geometria, reduzindo para 14 a quantidade de estruturas de cinco átomos, 33 de seis e 46 de sete. Vimos que estruturas unidimensionais só se mantiveram para os tamanhos de 2-4 átomos (sendo que para 4 átomos esta corresponde à menos estável), enquanto para os demais tamanhos estas estruturas foram modificadas de modo a convergir em outras já montadas previamente.

As geometrias mais estáveis de cada tamanho são mostradas na Figura 1. Comparando com o trabalho de CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA (2017), obtivemos uma nova geometria para o tamanho de cinco átomos que, após comparações, se mostrou mais estável.

Figura 1: Geometrias mais estáveis de Ir_n ($n = 2-7$ átomos).



A Tabela 1 faz uma comparação entre as propriedades das estruturas mais estáveis de cada tamanho, tomando a energia da estrutura de dois átomos como referência. É possível ver que conforme aumentamos o número de átomos que compõem os clusters, o sistema vai se tornando mais estável (menor energia), o que era de se esperar, já que isso aproxima o sistema de um cristal.

Tabela 1: Comparação das propriedades entre as estruturas mais estáveis.

| Tamanho da estrutura | ΔE_{Tot} (eV) | m_T (μ_B) | ECN | d_{av} (Å) |
|----------------------|------------------------------|-------------------|-------|---------------------|
| 2 | 0,000 | 4,000 | 1,000 | 2,207 |
| 3 | -6,358 | 1,000 | 1,333 | 2,183 |
| 4 | -13,869 | 8,000 | 2,000 | 2,336 |
| 5 | -20,715 | 7,000 | 2,351 | 2,359 |
| 6 | -28,781 | 8,000 | 2,931 | 2,407 |
| 7 | -35,880 | 11,000 | 3,659 | 2,488 |

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, analisamos a estabilidade relativa de diversas estruturas de nanoclusters de 2-7 átomos de irídio. Neste processo, obtivemos uma nova geometria mais estável que as relatadas em nossas referências. Mais adiante, realizaremos a adsorção de uma única molécula ao cluster e de uma molécula para cada átomo que a compõe, no intuito de estudar as interações destas nanopartículas com diferentes ambientes químicos, analisando os efeitos decorrentes disto (tanto para partícula quanto para a molécula).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALETTI, F. Structural properties of sub-nanometer metallic clusters. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.31, n.11, p.113001, 2019.
- BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v.77, n.1, p.371, 2005.
- CHAVES, A.S.; PIOTROWSKI, M.J.; SILVA, J.L.D. 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, n.23, p.15484–15502, 2017.
- COLLE, V.D. *et al.* Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: electrochemical and spectroscopic studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.10, n.25, p.3766–3773, 2008.
- HALDER, A. *et al.* Perspective: Size selected clusters for catalysis and electrochemistry. **The Journal of Chemical Physics**, v.148, n.11, p.110901, 2018.
- KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, v.77, n.4, p.419–449, 2003.
- PIOTROWSKI, M.J. *et al.* Adsorption of NO on the Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} , and Pt_{13} clusters: a density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v.116, n.38, p.20540–20549, 2012.
- PIOTROWSKI, M.J. *et al.* Bare versus protected tetrairidium clusters by density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v.20, n.46, p.29480–29492, 2018.
- REDDY, B.; KHANNA, S.; DUNLAP, B. Giant magnetic moments in 4d clusters. **Physical Review Letters**, v.70, n.21, p.3323–3326, 1993.
- TAYYEM, M.; HAMAD, B.; PAULUS, B. Adsorption of O, O_2 and CO on iridium clusters and the investigations of their stability. **Chemical Physics**, Amsterdam, v.495, p.10–15, 2017.
- TURNER, M. *et al.* Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. **Nature**, v.454, n.7207, p.981–983, 2008.
- WIJAYA, A. *et al.* Selective Release of Multiple DNA Oligonucleotides from Gold Nanorods. **ACS Nano**, v.3, n.1, p.80-86, 2009.