

## ESTUDO DA ESTABILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE Ir<sub>n</sub> (n = 2-7)

ALEX FERNANDES YONEZAWA<sup>1</sup>; GLÁUCIO RÉGIS NAGURNIAK<sup>2</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – alex-yon@hotmail.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Catarina – glaucio.grn@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas envolvendo metais de transição vêm ganhando grande visibilidade dentro do ramo científico e tecnológico por apresentarem propriedades novas em comparação com a fase cristalina, como alta reatividade de elementos que macroscopicamente são inertes (TURNER, 2008), surgimento e/ou intensificação do momento magnético total de materiais que a priori não são magnéticos (REDDY; KHANNA; DUNLAP, 1993), etc. Estas características nos proporciona uma gama de aplicações que abrange diversas áreas, seja na catálise de reações químicas (COLLE *et al.*, 2008), na conversão de poluentes em escapamentos de automóveis (KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003), transporte de fármacos (WIJAYA *et al.*, 2009), ou mesmo combate ao novo coronavírus e sua proliferação (ALPHANDÉRY, 2020; NIKAEEN, ABBASZADEH; YOUSEFINEJAD, 2020).

Devido ao seu pequeno tamanho, a quantidade de átomos expostos ao ambiente é relativamente grande em comparação com o seu volume (grande razão superfície-volume) (HALDER *et al.*, 2018), concedendo maior reatividade e intensificando suas propriedades catalíticas (PIOTROWSKI *et al.*, 2018). Justamente por estas discrepâncias com a fase cristalina, o conhecimento adquirido para cristais não pode ser transferido para nanopartículas (PIOTROWSKI *et al.*, 2012). Diferentemente, também, de moléculas, nanoclusters possuem ligações intermediárias (sobreposição de vários tipos de ligações químicas) (BALETTI; FERRANDO, 2005) que podem ter seus comprimentos alterados devido a novas interações com o ambiente, assim como sua geometria e diversas outras propriedades (BALETTI; FERRANDO, 2005; PIOTROWSKI *et al.*, 2018; HALDER *et al.*, 2018). Como exemplificação disto, vale a pena citar o caso do tetrairídio, que em fase gasosa se mostra mais estável como um quadrado planar (bidimensional), porém, ao ser inserido num ambiente rico de moléculas de monóxido de carbono, ocorre uma inversão energética e a geometria mais estável passa a ser um tetraedro (tridimensional) (PIOTROWSKI *et al.*, 2018).

Neste trabalho é utilizado da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para estudar, em nível atomístico via mecânica quântica, nanopartículas de dois a sete átomos de irídio, analisando a estabilidade energética relativa entre diferentes geometrias de um mesmo tamanho, propriedades magnéticas e estruturais. Em seguida, foi adsorvida uma molécula de CO, NO e posteriormente de SO, que são altamente tóxicas ao ser humano e nocivas ao meio ambiente, para averiguar o sítio preferencial de adsorção de cada uma, assim como os efeitos decorrentes desta interação tanto para a nanopartícula quanto para a molécula.

Para realizar adsorção molecular, a quantidade de átomos que se ligam quimicamente é um fator extremamente relevante, assim como quais átomos da nanopartícula estão envolvidos na interação (PIOTROWSKI *et al.*, 2012), pois

cada um interage com quantidades diferentes de vizinhos, influenciando de maneira diferente na constituição do cluster. Assim, para relizar novas ligações, cada uma demandará quantidades diferentes de energia, havendo certa preferência conforme a geometria assumida pelo sistema (PIOTROWSKI *et al.*, 2018). Assim, neste processo foram testados todos os sítios não equivalentes dos nanoclusters mais estáveis de cada tamanho. Em seguida serão analisados os efeitos decorrentes da inserção destas nanopartículas em ambientes ricos destas moléculas, simulando a adsorção de uma molécula para cada átomo da estrutura.

## 2. METODOLOGIA

Primeiramente foram montadas estruturas de dois a sete átomos de irídio através do software de edição molecular Avogadro, utilizando como base diversos estudos da área (PIOTROWSKI *et al.*, 2012; CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017; PIOTROWSKI *et al.*, 2018) para garantir grande abrangência na diversidade geométrica destas. Em seguida, foi realizado a otimização estrutural destes sistemas através do pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) que utiliza da Mecânica Quântica, mais especificamente da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para realizar seus cálculos, nos garantindo maior precisão e confiabilidade dos resultados.

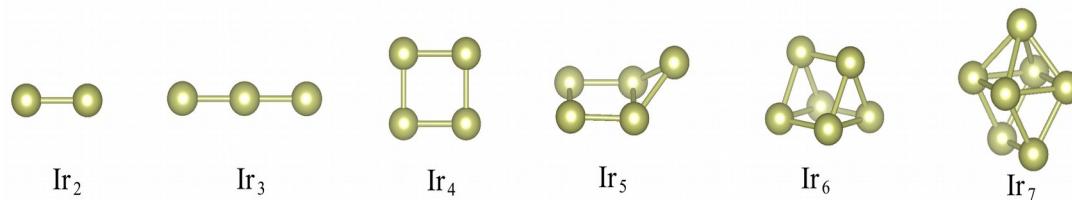
Finalizados os cálculos quânticos, foi possível obter a energia relativa entre os sistemas, permitindo analisar qual destes é o mais estável para cada tamanho, além de propriedades magnéticas e estruturais, como o comprimento médio das ligações ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN). Para as geometrias mais estáveis de cada tamanho também foram realizados cálculos com correções de *van der Waals* (interação de longo alcance) para maior precisão dos resultados, e para analisar o grau de contribuição de tal interação.

As mais estáveis também foram selecionadas para realizar o estudo de adsorção molecular de CO, NO e SO. Neste processo, uma única molécula foi adsorvida em cada sítio não equivalente das nanopartículas, investigando qual resultava na menor energia relativa, indicando preferência por tal disposição. Examinando novamente as propriedades magnéticas e estruturais, observa-se se há alterações na nanopartícula e/ou na molécula e, em caso positivo, obtém-se também o grau em que isto ocorre. Ao fim destas análises, o mesmo processo repete-se com inserção de correções *van der Waals*.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As geometrias mais estáveis para cada tamanho em fase gasosa são apresentadas na Figura 1. Comparando com nossas referências (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017; TAYYEM; HAMAD; PAULUS, 2017) foi obtido uma nova geometria para o tamanho de cinco átomos que, após comparação, se mostrou ainda mais estável que a constatada na literatura.

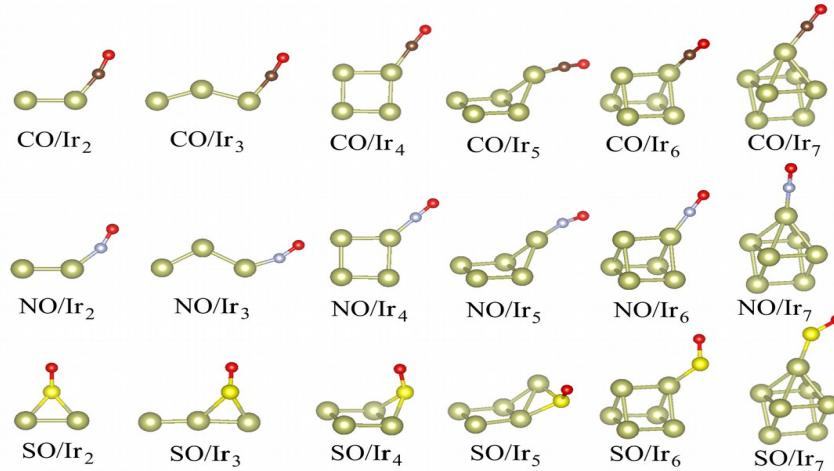
Figura 1: Geometrias mais estáveis para  $\text{Ir}_n$  ( $n = 2 - 7$ ) em fase gasosa.



Para estes sistemas, foi obtido que tanto a energia de ligação quanto o número de coordenação efetivo crescem conforme o tamanho do sistema. Por outro lado, o comprimento médio de ligação e o momento magnético, apesar de apresentarem, de modo geral, um padrão de crescimento, pequenos decréscimos nos valores podem ser observados ao aumentarmos o tamanho da nanopartícula de 2-3 átomos (e de 4-5 para o momento magnético), além de que ao compararmos os valores obtidos para  $n = 7$  com a fase cristalina do elemento é possível afirmar que, conforme formos aumentando cada vez mais o tamanho da nanopartícula, em determinado momento estes valores tenderão a se reduzir. Ademais, como discutido por PIOTROWSKI *et al.* (2018), foi observado que a inserção das correções de longo alcance não geram grandes alterações nos valores obtidos para nanopartículas de Ir.

Os sistemas mais estáveis obtidos após a adsorção de uma única molécula são apresentados na Figura 2. Tanto CO quanto NO preferem se ligar a um único átomo das nanopartículas (sítio denominado *top*), enquanto SO segue esta tendência apenas para os tamanhos de 6 e 7 átomos, sendo que para os demais tamanhos a molécula se liga a dois átomos dos nanoclusters (sítio denominado *bridge*). Ademais, é possível analisar que as moléculas de CO e NO mantém suas ligações internas quase que no mesmo eixo da ligação que realizam com a nanopartícula, possuindo apenas pequenas distorções que se mostram mais aparentes nos casos de NO/Ir<sub>2</sub>, NO/Ir<sub>3</sub> e NO/Ir<sub>5</sub>. Este padrão, entretanto, é quebrado para todos os casos de SO/Ir<sub>n</sub>. Estas divergências no comportamento de SO com as demais moléculas se dão devido à forte interação que o átomo de enxofre realiza.

Figura 2: Sítios preferenciais de adsorção para CO, NO e SO sobre Ir<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$ ).



#### 4. CONCLUSÕES

Foram analisadas as estabilidades relativas de diversas estruturas de nanopartículas de 2-7 átomos de irídio. Neste processo, foi obtido uma nova geometria mais estável que as relatadas em nossas referências. Realizando a adsorção de apenas uma molécula por vez, observa-se uma preferência por adsorção a um único átomo do nanocluster (sítio *top*), porém este padrão se quebra para a molécula de SO, devido à sua forte interação. Mais adiante realizaremos a adsorção de uma molécula a cada átomo do cluster no intuito de simular os efeitos da inserção destas nanopartículas em ambientes químicos ricos destas moléculas, analisando os efeitos decorrentes disto (tanto para partícula quanto para as moléculas).

## 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 ( $30\text{ TM}_n$  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.
- NIKAEEN, G.; ABBASZADEH, S.; YOUSEFINEJAD, S. Application of nanomaterials in treatment, anti-infection and detection of coronaviruses. **Nanomedicine**, v.15, n.15, p.1501-1512, 2020.
- PIOTROWSKI, M.J. *et al.* Adsorption of NO on the  $\text{Rh}_{13}$ ,  $\text{Pd}_{13}$ ,  $\text{Ir}_{13}$ , and  $\text{Pt}_{13}$  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,  $\text{O}_2$  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.