

## ESTUDO AB INITIO DA MUDANÇA DE ESTABILIDADE EM CLUSTERS DE $Rh_{13}$ PROTEGIDOS POR MONÓXIDO DE CARBONO

KRYS E. A. BATISTA<sup>1</sup>; MARINALVA D. SOARES<sup>2</sup>, MARCOS G. QUILES<sup>3</sup>; JUAREZ L. F. DA SILVA<sup>4</sup>; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física - keabatista@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos - mdiasoares@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos - quiles@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos - juarez\_dasilva@iqsc.usp.br

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física - mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Estudar a interação entre clusters de metais de transição (MTs) e ligantes moleculares é uma área atrativa, promissora e pouco explorada, principalmente devido à diversidade de aspectos relacionados à formação desses clusters, além da diversidade de possíveis ambientes moleculares. Nesse contexto, os ligantes podem ser íons ou moléculas que se encontram ao redor de um metal na formação de um complexo metálico, contribuindo na estabilização dos clusters, mantendo-os isolados e exercendo um papel importante no controle estrutural (HIGAKI, et al., 2016). No entanto, o tipo e o número de ligantes podem influenciar drasticamente nas propriedades desses sistemas. Assim, estudos reportam que certos ligantes quando adsorvidos na superfície dos clusters, podem provocar alterações na geometria, na parte eletrônica e catalítica desses sistemas (JADZINSKY, et al., 2007 e HIGAKI, et al., 2016), além de alteração na estabilidade. Por exemplo, ligantes como amina e fosfina, conseguem induzir mudança estrutural em clusters de  $Pt_{55}$  (RYU, et al., 2011), assim como o aumento no número de moléculas de monóxido de carbono (CO), pode alterar a geometria de clusters de  $Au_{13}$  (AUSTIN, et al., 2011). Apesar dos diversos estudos existentes na literatura, essa é uma área que está em constante desenvolvimento e, consequentemente, com inúmeras questões a serem respondidas, por exemplo, a influência dos ligantes nos clusters e questões relacionadas aos padrões estruturais e à estabilização energética. Para ajudar a responder essas questões, realizamos o estudo teórico, via simulação computacional, com clusters de Rh com 13 átomos protegidos por CO. Escolhemos o Rh como exemplo já que o mesmo possui sua camada d aberta, mostrando-se reativo e, portanto, interessante para nosso estudo. Assim, selecionamos 5 modelos estruturais, incluindo a configuração mais estável do cluster metálico (pGMC) e o modelo icosaedro (ICO) e realizamos o recobrimento dos clusters selecionados. Dessa forma, nosso objetivo consiste em entender o comportamento de clusters de  $Rh_{13}$  quando expostos a ambientes químicos externos, analisando suas principais propriedades.

### 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). Como realizamos simulação computacional, esta metodologia está implementada no código

computacional *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE et al., 1993 e 1996).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos para os clusters de  $Rh_{13}$  isolados (PIOTROWSKI, et al., 2010; CHAVES, et al., 2017 e BATISTA, et al., 2020), realizamos o recobrimento com o ligante CO. Nesse caso, selecionamos 5 estruturas representativas de  $Rh_{13}$  (FIGURA 1), de um conjunto de aproximadamente 65 configurações, através de um algoritmo de aprendizado de máquina não supervisionado, o *K-means* (JAIN, 2010). O principal critério de escolha baseia-se na coordenação, ou seja, incluímos estruturas abertas (baixa coordenação), intermediárias e estruturas compactas (alta coordenação, como o ICO). Para a adsorção de 6CO, usamos um algoritmo de adsorção que consiste em duas partes: (i) distribuição de  $n$  partículas na superfície de uma esfera de raio 1; (ii) deformação das posições das partículas para ajustar a estrutura da superfície do cluster.

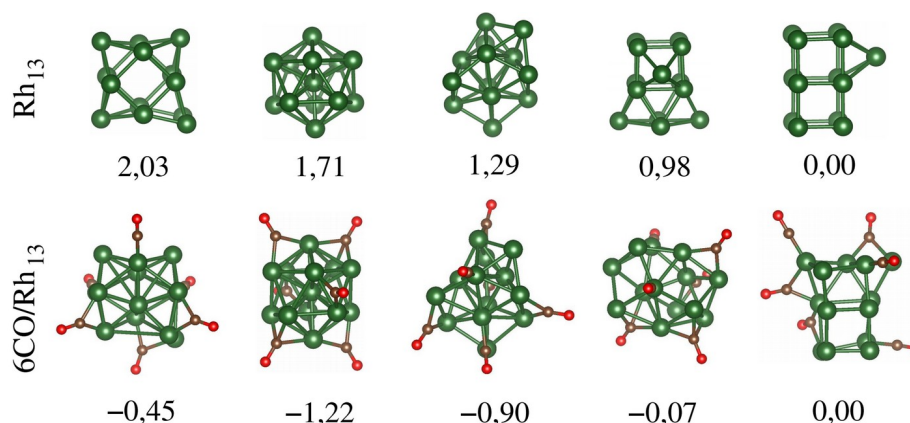


FIGURA 1: Configurações representativas dos clusters de  $Rh_{13}$  isolados e protegidos por 6CO, incluindo a configuração mais estável, ambos com suas respectivas energias relativas.

Com isso, obtivemos a configuração mais estável para  $Rh_{13}$  protegido por 6CO (FIGURA 1). A partir de análises energéticas e estruturais (Tabela 1) verificamos que a adsorção de 6CO afeta a estabilidade relativa dos clusters, causando mudança na estabilidade do conjunto de configurações. Assim, a estrutura mais estável, que antes era uma configuração aberta, deixa de ser a mais estável com a mudança de ambiente químico e, agora, temos uma estrutura compacta, o modelo ICO. As energias de adsorção e interação seguem a mesma tendência, sendo mais intensas (em módulo) para a configuração mais estável. Dessa forma, verificamos que a interação acontece através do mecanismo denominado quimissorção, onde a interação Rh-C é mais forte que a interação C-O (BATISTA, et al., 2020).

Em relação às propriedades estruturais (Tabela 1), observamos que os comprimentos médios de ligação são menores (maiores) para estruturas abertas (compactas), o que pode ser explicado pela coordenação, ou seja, átomos com coordenação menor, compartilhando o mesmo número de elétrons de valência, terão menores comprimentos de ligação. Quando consideramos a configuração mais estável, a interação C-Rh é mais intensa que a interação C-O. Após a adsorção molecular, observamos distorções estruturais nos clusters, principalmente uma expansão. Esse efeito é apontado como efeito desestabilizador, de forma

oposta aos sistemas com maior número de átomos (GUEDES-SOBRINHO, et al., 2017).

Considerando a carga efetiva de Bader para a configuração mais estável, verificamos que a molécula é aniônica, ou seja, recebe carga do cluster, consequentemente, o cluster é catiônico. Dessa forma, há um efeito de estabilização confirmado pela interação de Coulomb entre o caroço catiônico, composto por Rh e a superfície aniônica, composta pelas moléculas de CO.

TABELA 1: Energia de adsorção,  $E_{ad}$ ; energia de interação,  $E_{int}$ ; comprimento médio de ligação,  $d_{av}$ ; número de coordenação efetivo, ECN; comprimento de ligação C-O,  $d_{C-O}$  e distância entre C-Rh,  $d_{C-Rh}$  para os clusters de  $Rh_{13}$  protegidos por 6CO. Os valores destacados Tabela, correspondem as cofigurações representativas mostardas na Figura 1.

6CO/Rh <sub>13</sub>						
Rh <sub>13</sub>	$E_{ad}$ (eV)	$E_{int}$ (eV)	$d_{av}$ (Å)	ECN	$d_{C-O}$ (Å)	$d_{C-Rh}$ (Å)
1	-2,40	-2,54	2,42	4,03	1,18	1,91
2	-2,25	-2,67	2,49	5,19	1,19	1,95
3	-2,34	-2,63	2,46	4,67	1,19	1,95
4	-2,16	-2,50	2,42	3,91	1,19	1,95
5	-1,95	-2,41	2,34	2,99	1,18	1,91

Para verificar o número de moléculas necessárias para a mudança de estabilidade, realizamos cálculos variando o número de moléculas de  $n(CO)$ , onde  $n$  varia de 0 a 6 átomos. Assim, observamos que a mudança de estabilidade ocorre com 4 moléculas de CO. Além disso, ao variar o número de moléculas, observamos uma estabilização do sistema, reduzindo o número de sítios ativos e, consequentemente, a energia de adsorção.

#### 4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo computacional, utilizando DFT-PBE+vdW, a fim de investigar os efeitos da adsorção do ligante CO sobre clusters de  $Rh_{13}$ . A partir dos nossos resultados verificamos que a adsorção de 6CO afeta a estabilidade relativa dos clusters, causando uma mudança na estabilidade. Assim, a adsorção de 4 moléculas de CO é suficiente para alterar a ordem de estabilidade do cluster de  $Rh_{13}$ . Consequentemente, a alteração do ambiente químico, de desprotegido para protegido, é responsável pela estabilização do modelo ICO em comparação com o cluster desprotegido. Considerando uma análise mais específica observamos que a alteração da estabilidade está exclusivamente relacionada à interação molecular. A interação do CO com o cluster de  $Rh_{13}$  estabiliza o modelo estrutural compacto, que geralmente é menos estável na fase desprotegida, com a formação de um caroço catiônico ( $Rh_{13}$ ) e uma superfície aniônica (moléculas de CO), causando uma interação de Coulomb responsável pelo processo de estabilização energética. Assim, nossos resultados contribuem para melhorar o entendimento de sistemas metálicos quando expostos a ambientes químicos externos, viabilizando a compreensão da interação metal-molécula em catalisadores.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.
- HIGAKI, T.; LIU, C.; ZENG, C.; JIN, R.; CHEN, Y.; ROSI, N. L.; JIN, R. Controlling the Atomic Structure of Au<sub>30</sub> Nanoclusters by a Ligand-Based Strategy. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 55, n. 23, p. 6694, 2016.
- JADZINSKY, P. D.; CALERO, G.; ACKERSON, C. J.; BUSHNELL, D. A.; KORNBERG, R. D. Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution. **Science**, p. 430, 2007.
- RYU, J. H.; HAN, S. S.; KIM, D. H.; HENKELMAN, G.; LEE, H. M. Ligand-Induced Structural Evolution of Pt<sub>55</sub> Nanoparticles: Amine versus Thiol. **ACS Nano**, v. 5, p. 8515, 2011.
- AUSTIN, N.; JOHNSON, J. K.; MPOURMPAKIS, G. Au<sub>13</sub>: CO Adsorbs, Nanoparticle Responds. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 32, p. 18196–18202, 2015.
- 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<sub>n</sub> Systems for n = 2–15): A Density Functional Theory Investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 15484, 2017.
- BATISTA, K. E. A. et al. Ab-Initio Investigation of CO<sub>2</sub> Adsorption on 13-atom 4d Clusters. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 60, p. 537–545, 2020.
- JAIN, A. K. Data Clustering: 50 Years Beyond K-means. **Pattern Recognit. Lett., Elsevier**, v. 31, n. 8, p. 651–666, 2010.
- GUEDES-SOBRINHO, D. et al. Density Functional Investigation of the Adsorption Effects of PH<sub>3</sub> and SH<sub>2</sub> on the Structure Stability of the Au<sub>55</sub> and Pt<sub>55</sub> Nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 146, n. 16, p. 164304, 2017.