

## ADSORÇÃO MOLECULAR SOBRE NANOCLUSTERS SUBNANOMÉTRICOS DE Ag e Au

JOÃO P. C. FELIX<sup>1</sup>; WESLEY O. MORAIS<sup>2</sup>; KRYE E. A. BATISTA<sup>3</sup>; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>4</sup>; MATEUS M. FERRER<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joao.felix@ufpel.edu.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – wesleyom11@gmail.com

<sup>3</sup>Secretaria de Estado de Educação e Desporto (SEDUC-AM) – keabatista@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas, Engenharia de Materiais – mateusmferrer@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Em nanoescala (bilionésimo de metro) grande parte dos materiais que conhecemos apresentam propriedades físicas e químicas diferentes das observadas em macroescala como, por exemplo, os nanoclusters (NCs) de metais de transição (MTs), os quais exibem mudanças na reatividade e habilidade catalítica, fotoluminescência, entre outras (FERNANDO; *et al.*, 2015). As mudanças nessas propriedades se devem ao reduzido volume desses agregados atômicos e ao grande número de átomos de superfície, quando comparados aos sistemas cristalinos, o que facilita as interações com moléculas, por exemplo (ALONSO, 2000).

Os NCs de MTs são amplamente explorados em diversos processos. Na indústria de petróleo, NCs subnanométricos de MTs são utilizados como catalisadores em reações de desidrogenação de alcanos para a obtenção de hidrogênio em larga escala (SHORE; *et al.*, 2013). Também são utilizados como biossensores fotoluminescentes (SHELLAIAH; SUN, 2017) e em processos fármaco-medicinais, transportando drogas especificamente para células doentes (CAPELETTI; *et al.*, 2014). Além disso, há grande perspectiva de uso na indústria automotiva, em catalisadores automotivos (*three-way catalyst* – TWC) convertendo gases tóxicos como CO, NO<sub>x</sub> e CH<sub>4</sub>, provenientes do motor, em gases (praticamente) inofensivos presentes na natureza, como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (KASPAR; *et al.*, 2003).

Nesse contexto, se torna evidente a importância do estudo sobre a relação estrutural e as características de adsorção de moléculas sobre NCs subnanométricos. Logo, no presente trabalho realizamos um estudo computacional, baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), sobre NCs de Ag e Au de 2 a 7 átomos e mostramos também um estudo de caso para a adsorção molecular de CO e NO sobre as configurações e tamanhos mais estáveis dos NCs de Ag.

### 2. METODOLOGIA

Para a obtenção das propriedades dos sistemas estudados foram realizadas simulações computacionais *ab initio* por meio do software VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (KRESSE *et al.*, 1993 e 1996), que é um pacote para a realização de cálculos de Mecânica Quântica via primeiros princípios. O estudo atômico de todos os sistemas foi baseado na DFT (HOHENBERG & KOHN, 1964 e KOHN & SHAM, 1965), com o funcional de troca e correlação PBE (PERDEW, *et al.*, 1996), o qual faz uso da aproximação de gradiente generalizado e é um funcional largamente utilizado e testado para esses sistemas. Utilizamos tam-

bém correções de van der Waals (vdW), para levar em conta interações fracas e de longo alcance.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, buscamos encontrar as estruturas de mais baixa energia dos NCs de Ag e Au de tamanhos entre 2 e 7 átomos (FELIX; *et al.*, 2020) e utilizamos o critério da função estabilidade ( $\Delta^2E$ ) para selecionar os tamanhos mais estáveis entre esse conjunto, afim de obter as estruturas para a adsorção molecular. Em paralelo, realizamos cálculos de propriedades estruturais, vibracionais e energéticas das moléculas de CO e NO. Após obtermos as estruturas a serem adsorvidas, realizamos as adsorções de CO e NO, separadamente, considerando todos os sítios de ligação não equivalentes, com a interação da molécula com um átomo do cluster (*top*), dois átomos do cluster (*bridge*) e três átomos do cluster (*hollow*). Por fim, realizamos as otimizações com DFT-PBE e DFT-PBE-vdW, e determinamos os sistemas adsorvidos mais estáveis, i.e., de mais baixa energia, além de propriedades energéticas como energia de adsorção e estruturais como a distância entre o cluster e a molécula.

A Figura 1 mostra as estruturas mais estáveis obtidas para os clusters de Ag e Au (2 - 7 átomos) via DFT-PBE-vdW. Observamos que o padrão estrutural predominante é formado por estruturas bidimensionais (2D), com a estrutura Ag<sub>7</sub> sendo a única exceção (3D). Da mesma forma, as configurações de maior estabilidade são as mesmas para ambos os MTs, novamente com exceção do NC de 7 átomos.

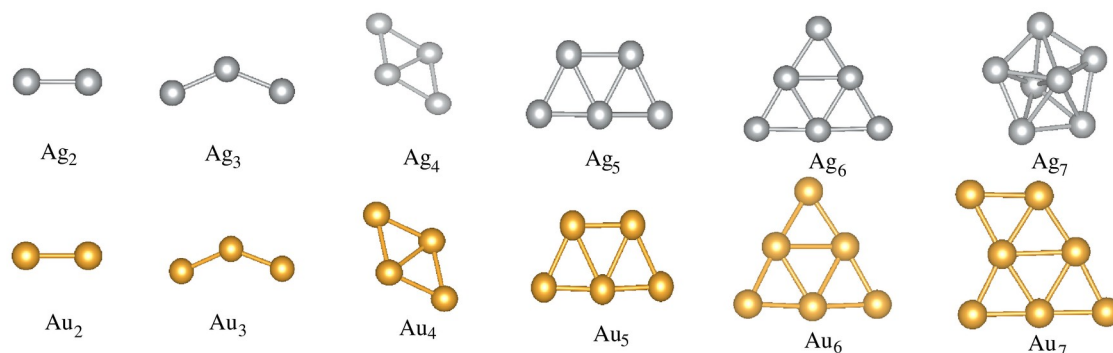


Figura 1: Estruturas mais estáveis dos NCs de Ag e Au (2 - 7 átomos), utilizando DFT-PBE-vdW.

A partir do critério da função estabilidade, determinamos os tamanhos mais estáveis entre as estruturas de mais baixa energia mostradas na Figura 1. A Figura 2 mostra o gráfico da função estabilidade para as estruturas entre 3 e 6 átomos. A função estabilidade faz um comparativo entre a estabilidade energética das estruturas de  $n$  átomos,  $n-1$  átomos e  $n+1$  átomos. Através da Figura 2 observamos que as estruturas de 4 e 6 átomos são as mais estáveis para ambos os sistemas (dado a presença de picos na função de estabilidade) e, portanto, foram as estruturas selecionadas para a adsorção molecular de CO e NO.

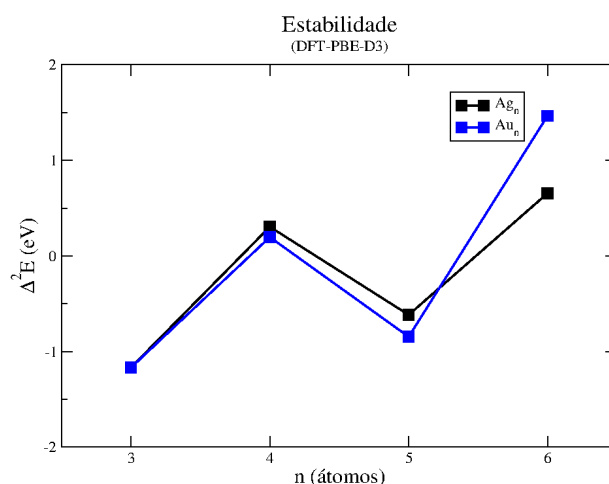


Figura 2: Função estabilidade para os clusters de Ag e Au (3 - 6 átomos) considerando os cálculos DFT-PBE-vdW.

Para ilustrar a adsorção molecular, mostraremos os resultados para um estudo de caso envolvendo a adsorção de CO e NO com os NCs de Ag, ou seja, Ag<sub>n</sub>CO e Ag<sub>n</sub>NO ( $n = 4$  e 6 átomos), conforme mostrados na Figura 3. Abaixo, apresentamos os sistemas mais estáveis resultantes de cálculos para todas as configurações de adsorção não equivalentes. Observamos que ambas as moléculas em ambos os tamanhos de NCs de Ag preferem a adsorção no sítio *top*.

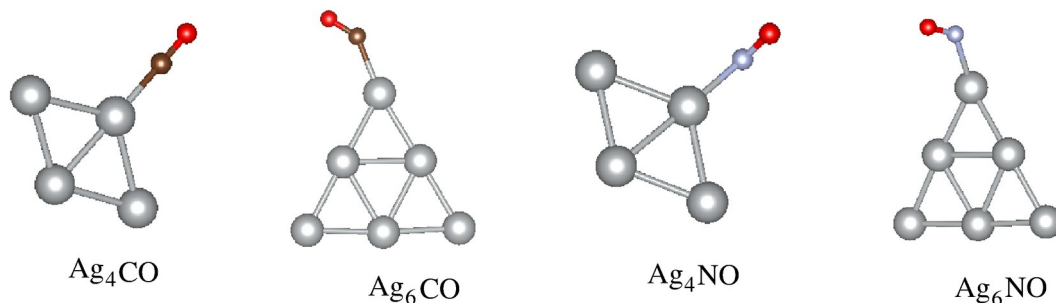


Figura 3: Configurações mais estáveis de CO e NO adsorvidos sobre NCs de Ag (4 e 6 átomos), considerando DFT-PBE-vdW.

Na Tabela 1 apresentamos a energia de adsorção ( $E_{ad}$ ) e a distância de equilíbrio entre NC e molécula ( $d_0$ ) para as configurações mostradas na Figura 3. Observamos que os NCs de 4 átomos são mais reativos que os NCs com 6 átomos. Isso fica evidenciado pelos menores valores de  $d_0$  e pela maior magnitude de  $E_{ad}$  para as interações moleculares sobre Ag<sub>4</sub> em comparação com Ag<sub>6</sub>.

Tabela 1: Energia de adsorção e distância de equilíbrio para os sistemas de Ag (4 e 6 átomos) com as moléculas de CO e NO adsorvidas.

Ag <sub>n</sub> XO	Ag <sub>4</sub> CO	Ag <sub>6</sub> CO	Ag <sub>4</sub> NO	Ag <sub>6</sub> NO
$E_{ad}$ (eV)	-1,007	-0,480	-1,073	-0,585
$d_0$ (Å)	2,018	2,125	2,067	2,128

Os resultados preliminares obtidos para os NCs de Ag interagindo com as moléculas de CO e NO evidenciam que a baixa coordenação dos NCs é fator preponderante para uma mais intensa interação molecular. Esses resultados nos motivam a buscar aprofundar os estudos de adsorção molecular em NCs metálicos.

#### 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho realizou-se um estudo teórico-computacional via DFT com correções de vdW, de NCs subnanométricos de Ag e Au puros e com as moléculas de CO e NO adsorvidas. Determinamos as estruturas mais estáveis dos NCs de Ag e Au de 2 a 7 átomos e, através da função estabilidade, encontramos os tamanhos mais estáveis dos NCs, ou seja, 4 e 6 átomos. As adsorções foram realizadas para esses dois tamanhos de NCs. Assim, foram apresentados resultados para um estudo de caso envolvendo as adsorções de CO e NO sobre os NCs de Ag<sub>4</sub> e Ag<sub>6</sub>, para as quais o sítio *top* foi o mais estável. Pretendemos expandir nosso trabalho para o caso das adsorções sobre NCs de Au e também considerando outras espécies moleculares.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637-677, 2000.
- CAPELETTI, L. B.; *et al.* Tailored silica-antibiotic nanoparticles: Overcoming bacterial resistance with low cytotoxicity. **Langmuir**, v. 30, p. 7456-7464, 2014.
- FELIX, J. P. C.; *et al.* Uma investigação sobre a estabilidade de nanoclusters de Ag, Pt e Au 2 - 7 átomos via Teoria do Funcional da Densidade. **XXIX Congresso de Iniciação Científica**, 2020.
- FERNANDO, A. *et al.* Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. **Chem. Rev.**, v. 115, p. 6112-6216, 2015.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KASPAR, J. *et al.* Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419-449, 2003.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- 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.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.
- SHELLAIAH, M.; SUN, K. W. Luminescent Metal Nanoclusters for Potential Chemosensor Applications. **Chemosensors**, v. 5, p. 36, 2017.
- SHORE, T. C.; *et al.* A B3LYP study on the C-H activation in propane by neutral and +1 charged low-energy platinum clusters with 2-6 atoms. **Reac. Kin. Mech. Catal.**, v. 109, p. 315-333, 2013.