

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Instituto de Física e Matemática**  
**Curso de Bacharelado em Física**



**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Estudo da adsorção molecular e efeitos de ambientes químicos em nanoclusters de  $Ir_n$**   
**( $n = 2 - 7$  átomos) via Teoria do Funcional da Densidade**

**Alex Fernandes Yonezawa**

**Pelotas, 2021**



**Alex Fernandes Yonezawa**

**Estudo da adsorção molecular e efeitos de ambientes químicos em nanoclusters de  $Ir_n$   
( $n = 2 - 7$  átomos) via Teoria do Funcional da Densidade**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

Y55e Yonezawa, Alex Fernandes

Estudo da adsorção molecular e efeitos de ambientes químicos em nanoclusters de  $Ir_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos) via Teoria do Funcional da Densidade / Alex Fernandes Yonezawa ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador. — Pelotas, 2021.

76 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) — Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Nanopartículas. 2. Irídio. 3. Moléculas. 4. Nanociência.  
I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Título.

CDD : 539.6

Alex Fernandes Yonezawa

Estudo da adsorção molecular e efeitos de ambientes químicos em nanoclusters de  $Ir_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos) via Teoria do Funcional da Densidade

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 11 de fevereiro de 2021

Banca Examinadora:



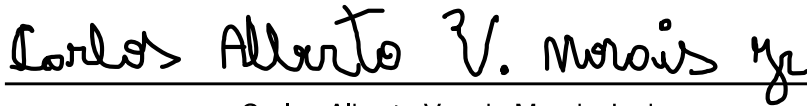
---

Werner Krambeck Sauter  
Doutor em Ciência – Universidade Federal de Pelotas



---

Valdemar das Neves Vieira  
Doutor em Física – Universidade Federal de Pelotas



---

Carlos Alberto Vaz de Morais Junior  
Doutor em Física – Universidade Federal de Pelotas

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço à minha família, em especial minha mãe e meu pai, que sempre me apoiaram e me permitiram chegar até aqui. Agradeço também à Universidade Federal de Pelotas e a todos os envolvidos na criação e manutenção do Curso de Bacharelado em Física, assim como ao CNPq, pela bolsa de pesquisa. Não menos importante, agradeço a todos os professores pelo aprendizado que me proporcionaram adquirir, dentre os quais destaco agradecimentos ao prof. Maurício Jeomar Piotrowski, por toda a orientação ao longo da Iniciação Científica e redação do presente Trabalho de Conclusão de Curso.

## RESUMO

YONEZAWA, Alex Fernandes. **Estudo da adsorção molecular e efeitos de ambientes químicos em nanoclusters de  $\text{Ir}_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos) via Teoria do Funcional da Densidade.** Orientador: Maurício Jeomar Piotrowski. 2021. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Bacharelado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

Nanopartículas (*clusters*, ou *nanoclusters*) de metais de transição apresentam propriedades peculiares em comparação com a fase cristalina como consequência de seus tamanhos reduzidos, aumentando a razão superfície por volume, permitindo maior contato do sistema com o ambiente que o envolve, o que potencializa suas propriedades reativas. Por outro lado, esta alta reatividade acaba comprometendo a estabilidade das nanopartículas, possibilitando até alterações geométricas conforme o ambiente em que a mesma é inserida. Deste modo, neste trabalho é desenvolvido um estudo simulacional via Teoria do Funcional da Densidade (sem e com correções de van der Waals) da interação entre *nanoclusters* de dois a sete átomos de irídio com moléculas poluentes de CO, NO e SO. Para isto, primeiro investigou-se quais geometrias desprotegidas se mostram mais estáveis em cada tamanho para obter um padrão de crescimento, obtendo estruturas abertas e simétricas, e uma geometria nova para  $\text{Ir}_5$  em comparação com estudos anteriores. Logo em seguida, adsorvendo moléculas de XO (X = C, N ou S) foi identificada uma preferência por ligações em sítio *top*, com exceções para SO, que se adsorve em sítio *bridge*. Neste processo, distorções estruturais se restringem a expansões ou contrações das ligações internas das nanopartículas e das moléculas, não alterando a geometria dos sistemas. Através de análises energéticas e eletrônicas, foi obtido que os *nanoclusters* (deste elemento) de quatro e seis átomos se mostram mais estáveis que os demais, de onde foram escolhidas diversas configurações para realizar o estudo de ambientes químicos, adsorvendo uma molécula por átomo das nanopartículas. Estas análises resultaram um decréscimo nas propriedades magnéticas e expansões das ligações internas dos *clusters* e das moléculas, com algumas exceções para SO, que se mostra um caso peculiar diversas vezes. Mostra-se ainda que diversas estruturas acabam por inverter a estabilidade relativa ao serem inseridas em ambientes diversos, ocorrendo alguns casos de modificações gerais na geometria dos *nanoclusters*. Isto ocorre conforme a combinação entre as energias de interação e as energias relativas de distorção sobreponham a energia de ligação das respectivas estruturas em fase gasosa, geralmente possuindo maior influência da energia de interação, com exceção de  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$ , que possui como fator determinante as fortes distorções estruturais, e de  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$ , onde os efeitos da adsorção não chegam a ser suficiente para inverter a estabilidade relativa.

Palavras-chave: Nanopartículas. Irídio. Moléculas. Nanociência.





## ABSTRACT

YONEZAWA, Alex Fernandes. **Study of molecular adsorption and chemical environment effects on  $\text{Ir}_n$  ( $n = 2 - 7$  atoms) nanocluster by Density Functional Theory**. Advisor: Maurício Jeomar Piotrowski. 2021. 74 p. Monography (Bachelor in Physics) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

Nanoparticles (clusters, or nanoclusters) of transition metals present peculiar properties in comparison with the crystalline phase as a consequence of their reduced size, increasing the surface to volume ratio, allowing greater contact of the system with its environment, that enhances its reactive properties. On the other hand, that high reactivity ends up compromising the stability of the nanoparticles, enabling geometric alterations due to the environment it is immersed. Hence, on this work it's developed a simulational study using Density Functional Theory (with and without van der Waals's corrections) of the interactions between nanoclusters from two to seven iridium atoms with the pollutant molecules CO, NO and SO. For that, first it was investigated which of the unprotected geometries were the most stable in each size to obtain a growth pattern, obtaining open and symmetric structures, and a new geometry for  $\text{Ir}_5$  in comparison with previous studies. Next, adsorbing molecules of XO (X = C, N or S) it was identified a preference for the top site, with exceptions for SO, which adsorbs on bridge site. In this process, structural distortions are restricted to expansions or contractions of the internal bondings of the nanoparticles and molecules, do not changing the systems' geometries. Through energetic and electronic analyses, it was obtained that the nanoclusters (of this element) of four and six atoms are more stable than the other sizes, from which several configurations were chosen to perform the study of chemical environments, adsorbing a molecule per atom of the nanoparticles. These analyses resulted in a decrease of the magnetic properties and expansion of internal bindings of the clusters and molecules, with a few exceptions for SO, that shows a peculiar case in many times. Also, it is shown that many structures end up inverting the relative stability when inserted in different environments, occurring a few cases of general geometry modifications of the nanoclusters. That occurs as the combination of interaction energies and relative distortion energies overlap the binding energy of the respective gas-phase structures, usually having a bigger influence of the interaction energy, with exception of  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$ , which has the strong structural distortions as determining factor, and of  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$ , where the effects of adsorption are not enough to invert the relative stability.

Keywords: Nanoparticles. Iridium. Molecules. Nanoscience.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Exemplificação da condição de contorno periódica, que espelha tridimensionalmente o sistema inicial. . . . .	31
Figura 3.2 – Sítios de adsorção <i>top</i> ( <i>onelfold</i> ), <i>bridge</i> ( <i>twofold</i> ), <i>hollow</i> ( <i>threefold</i> ) e <i>hollow</i> ( <i>fourfold</i> ). . . . .	33
Figura 4.1 – Geometria mais estável de $Ir_n$ para cada tamanho estudado ( $n = 2 - 7$ ). . . . .	36
Figura 4.2 – Energia de ligação por átomo de todos os <i>nanoclusters</i> de $Ir_n$ ( $n = 2 - 7$ ) obtidos em fase gasosa. . . . .	37
Figura 4.3 – Propriedades das configurações de menor energia com correções de van der Waals: energia de ligação, $E_b$ , momento magnético total, $m_T$ , comprimento médio de ligação, $d_{av}$ , e número de coordenação efetivo, ECN. . . . .	38
Figura 4.4 – Modos vibracionais das estruturas mais estáveis de $Ir_n$ ( $n = 2 - 7$ ). . . . .	38
Figura 4.5 – Energia de adsorção de todos sistemas testados (todos os sítios adsorvidos em todos os tamanhos). . . . .	40
Figura 4.6 – Sítios preferenciais de adsorção de cada molécula para cada tamanho das nanopartículas. . . . .	41
Figura 4.7 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de $CO/Ir_n$ com correções vdW. . . . .	41
Figura 4.8 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de $NO/Ir_n$ com correções vdW. . . . .	42
Figura 4.9 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de $SO/Ir_n$ com correções vdW. . . . .	43
Figura 4.10–Estabilidade relativa entre os tamanhos de $Ir_n$ <i>bare</i> e para os casos adsorvidos ( $CO/Ir_n$ , $NO/Ir_n$ e $SO/Ir_n$ ) para $n = 3 - 6$ . . . . .	45
Figura 4.11–Centro de gravidade dos estados- $d$ ocupados, $\epsilon_d$ , para as nanopartículas de $Ir_n$ ( $n = 2 - 7$ ). . . . .	46
Figura 4.12–Estruturas de $Ir_4$ em fase gasosa ( <i>bare</i> ) selecionadas para estudar efeitos de ambiente. Ao lado, são apresentados os casos de interesse ao adsorver as 4 moléculas de CO, NO e SO, respectivamente. Abaixo de cada estrutura é mostrado a energia relativa (em eV) em comparação com a configuração 1 do respectivo ambiente (vácuo ou $4XO$ , onde $X = C, N$ ou $S$ ). . . . .	46
Figura 4.13–Estruturas de $Ir_6$ em fase gasosa ( <i>bare</i> ) selecionadas para estudar efeitos de ambiente. Ao lado, são apresentados os casos de interesse ao adsorver as 6 moléculas de CO, NO e SO, respectivamente. Abaixo de cada estrutura é mostrado a energia relativa (em eV) em comparação com a configuração 1 do respectivo ambiente (vácuo ou $6XO$ , onde $X = C, N$ ou $S$ ). . . . .	47



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de $Ir_n$ para cada tamanho estudado ( $n = 2 - 7$ ). Uma visualização destas configurações pode ser obtida na figura 4.1. Ao lado, entre parênteses, são mostrados os valores ao inserir correções de van der Waals. . . . .	37
Tabela 4.2 – Frequências vibracionais, em $cm^{-1}$ , das moléculas de CO, NO e SO ao adsorver nos sítios mais estáveis dos <i>clusters</i> de $Ir_n$ ( $n = 2 - 7$ ). Ao lado, entre parênteses, são apresentadas as mudanças percentuais relativas às moléculas em fase gasosa ( $n = 0$ ). . . . .	44
Tabela 4.3 – Propriedades dos <i>nanoclusters</i> protegidos de $Ir_4$ e $Ir_6$ : energia relativa total, $\Delta E_{tot}$ (eV), energia de ligação, $E_b$ (eV por átomo), energia de adsorção, $E_{ad}$ (eV por átomo), energia de interação, $E_{int}$ (eV por molécula), energia relativa de distorção das nanopartículas de $Ir_n$ , $\Delta E_{dist}^{Ir_n}$ (eV por átomo), energia relativa de distorção das moléculas, $\Delta E_{dist}^{XO}$ (eV por molécula), comprimento médio de ligação $d_{ad}$ (Å), número de coordenação efeito, ECN, comprimento de ligação interno das moléculas, $d^{X-O}$ (Å), comprimento médio da ligação entre as moléculas e os <i>clusters</i> , $d_{av}^{X-Ir}$ (Å), e o momento magnético total, $m_T$ ( $\mu_B$ ). . . . .	48
Tabela A.1 – Testes de convergência das nanopartículas de $Ir_7$ (A) e $7CO/Ir_7$ (B) para tamanho da caixa. . . . .	61
Tabela A.2 – Testes de convergência das nanopartículas de $Ir_7$ (A) e $7CO/Ir_7$ (B) para energia de corte. . . . .	61
Tabela A.3 – Testes de convergência das nanopartículas de $Ir_7$ (A) e $7CO/Ir_7$ (B) para critérios de convergência em energia. . . . .	62
Tabela A.4 – Testes de convergência das nanopartículas de $Ir_7$ (A) e $7CO/Ir_7$ (B) para critérios de convergência em força (convergência iônica). . . . .	62
Tabela A.5 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas da estrutura estudada de $Ir_2$ . . . . .	62
Tabela A.6 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de $Ir_3$ . . . . .	63
Tabela A.7 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de $Ir_4$ . . . . .	63
Tabela A.8 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de $Ir_5$ . . . . .	63
Tabela A.9 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de $Ir_6$ . . . . .	64
Tabela A.10 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de $Ir_7$ . . . . .	65
Tabela A.11 – Frequências vibracionais das estruturas mais estáveis de $Ir_n$ ( $n = 2 - 7$ ) desprotegidas. . . . .	67
Tabela A.12 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de $CO/Ir_n$ . . . . .	67
Tabela A.13 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de $NO/Ir_n$ . . . . .	69

Tabela A.14–Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de $SO/Ir_n$ . . . . .	70
Tabela A.15–Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das nanopartículas desprotegidas de $Ir_4$ e $Ir_6$ selecionadas para estudar os efeitos de ambiente. . . . .	72
Tabela A.16–Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de $nCO/Ir_n$ ( $n = 4$ e $6$ ). . . . .	72
Tabela A.17–Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de $nNO/Ir_n$ ( $n = 4$ e $6$ ). . . . .	73
Tabela A.18–Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de $nSO/Ir_n$ ( $n = 4$ e $6$ ). . . . .	73

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	19
<b>2.1</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade (DFT)</b>	19
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	19
2.1.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	20
2.1.3	Equações de Kohn-Sham	21
2.1.4	Funcionais de troca e correlação	23
2.1.5	Método PAW	24
<b>2.2</b>	<b>Propriedades analisadas</b>	25
2.2.1	Propriedades energéticas	25
2.2.2	Equivalência entre as equações das energias de adsorção e das energias de ligação	28
2.2.3	Propriedades estruturais	29
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	31
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	35
<b>4.1</b>	<b>Testes de convergência</b>	35
<b>4.2</b>	<b>Estruturas de <math>Ir_n</math> (<math>n = 2 - 7</math>) sem ligantes (<i>bare</i>)</b>	35
<b>4.3</b>	<b>Adsorção de moléculas</b>	39
<b>4.4</b>	<b>Efeitos de ambiente</b>	44
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	51
	<b>REFERÊNCIAS</b>	53
	<b>APÊNDICES</b>	59
	<b>APÊNDICE A – TABELAS DAS PROPRIEDADES DOS SISTEMAS ESTUDADOS</b>	61
<b>A.1</b>	<b>Testes de convergência</b>	61
<b>A.2</b>	<b>Estruturas <i>bare</i> de <math>Ir_n</math> (<math>n = 2 - 7</math>)</b>	62
<b>A.3</b>	<b>Modos vibracionais das estruturas mais estáveis de <math>Ir_n</math> (<math>n = 2 - 7</math>)</b>	66
<b>A.4</b>	<b>Estruturas de <math>CO/Ir_n</math> (<math>n = 2 - 7</math>)</b>	67
<b>A.5</b>	<b>Estruturas de <math>NO/Ir_n</math> (<math>n = 2 - 7</math>)</b>	68
<b>A.6</b>	<b>Estruturas de <math>SO/Ir_n</math> (<math>n = 2 - 7</math>)</b>	70
<b>A.7</b>	<b>Estruturas de ambiente <math>nXO/Ir_n</math> (<math>n = 4,6</math>)</b>	72





## 1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um exemplo das diversas aplicações da ciência desenvolvida em escala atômica. Através dela, podemos criar novos materiais com novas funções, ou mesmo melhorar algumas já existentes, sejam em tecnologias computacionais (YU; MEYYAPPAN, 2006) ou em catálises de reações químicas laboratoriais e industriais (DEL COLLE *et al.*, 2008; PIOTROWSKI *et al.*, 2012; KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003; HAIDER *et al.*, 2016). Para as áreas da saúde, podemos citar exemplos como desenvolvimento de novos dispositivos de diagnósticos e transporte de fármacos (SINGH *et al.*, 2008; CANCINO; MARANGONI; ZUCOLOTTI, 2014), novas formas de detecção e combate ao câncer (DREADEN *et al.*, 2012; JAIN; EL-SAYED; EL-SAYED, 2007), ou mesmo combate ao novo coronavírus e sua proliferação (ALPHANDÉRY, 2020; NIKAEEN; ABBASZADEH; YOUSEFINEJAD, 2020).

A área denominada **nanociência** é responsável por estudar sistemas que vão da escala atômica até 100 nm (1 nm = 1 nanômetro =  $10^{-9}$  m) (PIOTROWSKI, 2012; BALETTO, 2019). Neste nível, efeitos quânticos desempenham um forte papel na estabilidade e interação das estruturas, além de haver uma grande razão superfície por volume, isto é, a quantidade de átomos expostos para o ambiente é relativamente grande em comparação com a quantidade no interior da estrutura (PIOTROWSKI, 2012; XU *et al.*, 1994). Estas características proporcionam aos sistemas propriedades peculiares, às vezes inéditas em comparação com a fase cristalina, como alta reatividade de elementos que macroscopicamente são inertes (TURNER *et al.*, 2008), presença de momento magnético significativo em metais que a priori seriam não-magnéticos (REDDY; KHANNA; DUNLAP, 1993), etc.

Esta alta reatividade, porém, vem acompanhada de certa instabilidade para as nanopartículas, fazendo com que suas ligações internas sejam altamente influenciadas pelo ambiente que as envolve e pela superfície em que são depositadas (BALETTO; FERRANDO, 2005; HALDER *et al.*, 2018). Ao realizar novas interações, seja como adsorvente (substrato) ou adsorbato (agente adsorvido), suas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, energéticas e reativas podem ser alteradas (DE AMORIM *et al.*, 2020), causando até eventuais distorções de suas geometrias (PIOTROWSKI *et al.*, 2018), o que dificulta a total compreensão e investigação sobre tais assuntos.

Alguns trabalhos utilizam os termos nanopartículas, *clusters* e *nanoclusters* como sinônimos para denominar essas nanoestruturas, enquanto outros os diferenciam por tamanho, ou mesmo por dimensões (PIOTROWSKI, 2012; BALETTO, 2019). Por ainda não haver uma definição formal para distinção de cada um dos termos e por todas as estruturas estudadas neste trabalho possuírem tamanhos próximos, trataremos todos como sinônimos afim de evitar repetições excessivas.

Estes aglomerados atômicos se diferenciam de moléculas e cristais em diversos aspectos. Moléculas, por exemplo, possuem comprimentos de ligações (químicas), assim como o ângulo entre os átomos, bem definidos com um tipo se destacando sobre os demais<sup>1</sup>. Nanopartículas, por outro lado, podem assumir diversas geometrias, possuindo ligações intermediárias<sup>2</sup> e muitas vezes

<sup>1</sup> No caso da água, por exemplo, o oxigênio realiza duas ligações covalentes com os hidrogênios, com comprimentos de 0,0958 nm, formando um ângulo de 104,5° entre si.

<sup>2</sup> Sobreposição de vários tipos de ligações químicas sem preferência por nenhum em específico.

tendo o comprimento de suas ligações alterado ao interagir com ligantes (PIOTROWSKI *et al.*, 2012; PIOTROWSKI *et al.*, 2018).

Alguns compostos moleculares podem apresentar fluxionalidade, isto é, rearranjo dinâmico de seus átomos devido à equivalência de pontos na superfície de energia potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*) da estrutura. Para *clusters*, este processo se mostra corriqueiro com a principal diferença de que a dinâmica ocorre entre mínimos locais não equivalentes da PES (BALETTTO, 2019). Estes mínimos, por outro lado, não são tão bem definidos, uma vez que qualquer alteração no ambiente (composição química, temperatura, pressão) muda a preferência, sendo, até agora, impossível determinar um mínimo global absoluto para as estruturas (PIOTROWSKI *et al.*, 2018; HALDER *et al.*, 2018).

Estes rearranjos estruturais podem causar confusões na literatura como, por exemplo, a discordância entre resultados experimentais e simulacionais sobre *nanoclusters* de tetrairídio ( $\text{Ir}_4$ ), que em trabalhos teóricos (TAYYEM; HAMAD; PAULUS, 2017) possuem uma preferência por estruturas abertas (quadrado planar), enquanto experimentalmente são obtidas estruturas fechadas (tetraedro) (ARGO *et al.*, 2002; STEVANOVIĆ; ŠLJIVANCANIN; BALDERESCHI, 2010). Esta discordância estimulou Piotrowski *et al.* (2018) a realizarem estudos aprofundados sobre estas nanopartículas que, ao simularem as estruturas no vácuo, obtiveram a geometria quadrática como mais estável, porém ao simular a inserção destes *clusters* em alguns ambientes químicos (com moléculas de CO,  $\text{O}_2$  ou  $\text{PH}_3$ ), a estrutura tetraédrica passou a se mostrar mais estável (o que não ocorre em ambientes com  $\text{SH}_2$ , por exemplo). Como a síntese de nanopartículas de tetrairídio geralmente utiliza da deposição de  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  (dodecacarbonil tetrairídio) sobre uma superfície de óxidos para posterior remoção das moléculas de CO (STEVANOVIĆ; ŠLJIVANCANIN; BALDERESCHI, 2010), a conclusão obtida foi da provável remanescência de impurezas relacionadas ao processo de síntese (PIOTROWSKI *et al.*, 2018).

O fato de haver uma grande quantidade de átomos superficiais em relação ao volume interno aumenta a superfície de contato dos elementos com os ambientes que os envolvem, fornecendo propriedades reativas de destaque, visto que permite melhor aproveitamento da área superficial para adsorção de ligantes ou atuações catalíticas em outras interações. Isto acaba por reduzir a quantidade de material utilizado enquanto se aumenta a efetividade do processo, potencializando o custo-benefício. Porém, qualquer alteração nos *clusters* acarreta grandes consequências em suas propriedades físicas e químicas, seja o tamanho, a composição, a disposição dos átomos, o ambiente químico em que estiver envolto, etc (HALDER *et al.*, 2018; BALETTTO; FERRANDO, 2005). Por isto, os conhecimentos adquiridos sobre os metais em sua fase cristalina não podem ser diretamente aplicados para nanopartículas (PIOTROWSKI *et al.*, 2012; PIOTROWSKI *et al.*, 2018; HALDER *et al.*, 2018; BALETTTO, 2019) e, portanto, para se obter qualquer entendimento sobre as características destas estruturas, primeiro é necessário uma investigação de sua geometria.

Além disto, para que ocorra uma adsorção é necessário que toda a estrutura eletrônica do sistema se reorganize, o que acaba gerando consequências tanto locais à ligação quanto globais (para o *cluster* todo) (PIOTROWSKI *et al.*, 2012; PIOTROWSKI *et al.*, 2018). Piotrowski *et al.* (2012) relataram ainda que as propriedades energéticas da adsorção possuem maior dependência com a

geometria adquirida pelo *cluster*, enquanto as propriedades estruturais da molécula e o comprimento da ligação de adsorção dependem mais da coordenação do sítio, isto é, a quantidade de átomos a quem a molécula externa se liga. Este, por sua vez, é um fator tão importante que há uma diferenciação na nomenclatura para cada quantidade de ligações: chamamos de *top* (ou *onefold*) quando a molécula externa se liga a apenas um átomo do *cluster*; de *bridge* (ou *twofold*) quando esta se liga a dois átomos; e de *hollow* quando se liga a três ou mais átomos. Nestes últimos casos é preferível utilizar a nomenclatura referente à quantidade de átomos ligados, como *threefold* no caso de três ligações, *fourfold* no caso de quatro, e assim por diante.

Ainda, não apenas a quantidade de átomos a quem o agente externo se liga é um fator importante, mas também quais átomos estão envolvidos em tais interações, pois, numa estrutura assimétrica, por exemplo, cada átomo possui uma coordenação diferente, isto é, cada átomo realiza uma quantidade diferente de ligações com vizinhos, além de possuírem comprimentos de ligações diferentes e assim por diante (PIOTROWSKI *et al.*, 2012). Portanto, cada um contribui de forma diferente para a estabilização do sistema. Assim, ao realizar uma nova ligação e rearranjar sua estrutura eletrônica, cada átomo pode promover mudanças adversas ao *nanocluster*. Portanto, a análise de reações de nanopartículas com diferentes elementos se mostra um estudo complexo, que demanda grande atenção mas pode oferecer grandes contribuições para todo este ramo de tecnologias.

Por outro lado, a crescente urbanização do mundo é acompanhada por grande poluição da atmosfera, causando efeitos como *smogs*<sup>3</sup> (LI *et al.*, 2016), devido à alta concentração de gases poluentes como ozônio (O<sub>3</sub>) em grandes centros urbanos como China, São Paulo, Santiago, México, Beijing e outras (GORCHAKOV *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2016). Moléculas como monóxido de nitrogênio (ou óxido nítrico, NO) e monóxido de enxofre (SO), ao serem liberadas na atmosfera, são propensas a diversas reações que geram poluentes como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ou mesmo o próprio ozônio (SINGH; AGRAWAL, 2007). Além disto, moléculas que contém enxofre formam uma das principais fontes de envenenamento de nanopartículas de metais de transição utilizadas como catalisadores para reações de redução de gases como NO<sub>x</sub> e CO (WISE, 1991; PIOTROWSKI *et al.*, 2018; DE AMORIM *et al.*, 2020).

Visto que nanopartículas de irídio são estáveis em relação ao suporte sobre o qual são depositados (enquanto outros metais apresentam uma desativação de seus sítios reativos); além de desempenharem ótimo controle durante suas formações sobre superfícies sólidas; junto com o fato de deter propriedades catalíticas ativas e seletivas, de não-coalescência (evita aglomeração, gerando um crescimento do material e perdendo seu caráter nanoscópico) e de resistir à sinterização (ser absorvido pelo substrato onde for depositado) (PIOTROWSKI *et al.*, 2018), o tornam um elemento com grandes potenciais de aplicações em catálises (XU; MAVRIKAKIS, 2002; STEVANOVIĆ; ŠLJIVANČANIN; BALDERESCHI, 2010; TAYYEM; HAMAD; PAULUS, 2017). Portanto, neste trabalho desejamos estudar a interação entre nanopartículas de Ir com moléculas de CO, NO e SO, complementando e aprofundando os conhecimentos necessários para futuras aplicações. Apesar da molécula de SO ser

<sup>3</sup> Formada pela junção das palavras em inglês *smoke* (fumaça) e *fogs* (nevoeiro), *smogs* são neblinas de fumaça formadas pelas poluições dos ares.

instável, normalmente se oxidando e formando  $\text{SO}_2$  (DE AMORIM *et al.*, 2020), servirá como ótimo objeto de estudo, pois é diatômica e constituída por um átomo de oxigênio, assim como as demais moléculas escolhidas.

Em suma, nanopartículas são candidatas promissoras para interações com moléculas e diferentes ambientes químicos, potencializando reações catalíticas ou mesmo possibilitando novas aplicações, como estocagem de hidrogênio (que após a combustão, os únicos produtos resultantes são calor e água) (WECK *et al.*, 2007; MIYAO *et al.*, 2013). Porém, devido às peculiaridades que a pequena escala acarreta às estruturas, primeiro é necessário realizar investigações geométricas dos sistemas. Desta forma, iremos focar nossos estudos em *nanoclusters* de irídio, analisando a geometria preferencial para cada tamanho entre 2 – 7 átomos, permitindo uma busca por um padrão de crescimento para, em seguida, estudar as interações com monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO) e monóxido de enxofre (SO), que são moléculas altamente tóxicas ao ser humano e nocivas ao meio ambiente (causando fenômenos ambientais como chuva ácida), além de que a última também possui grande potencial para envenenamento de nanopartículas, causando a perda de suas propriedades reativas e tornando-as inertes (WISE, 1991). Analisando as alterações decorrentes da adsorção, tanto nas moléculas quanto nos *clusters* mais estáveis para cada tamanho, simularemos a inserção de nanopartículas em ambientes químicos ricos de tais moléculas, adsorvendo uma para cada átomo que compõem as estruturas dos tamanhos mais estáveis, permitindo estudar as influências de diferentes ambientes e observar possíveis alterações geométricas. Decompondo as energias, aprofundaremos os estudos de ambientes buscando entender a fundo mudanças estruturais como as citadas na literatura (PIOTROWSKI *et al.*, 2018; STEVANOVIĆ; ŠLJIVANCANIN; BALDERESCHI, 2010).

Para isto, a estrutura deste trabalho se organiza da seguinte maneira: no capítulo 2 são discutidas as teorias por detrás dos cálculos, apresentando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e suas bases históricas, além das propriedades energéticas, estruturais e magnéticas analisadas dos sistemas estudados; no capítulo 3 discute-se todo o processo realizado ao longo do desenvolvimento da pesquisa; enquanto no capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos em cada etapa; por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões finais do trabalho. Informações mais aprofundadas dos resultados podem ser obtidos nos apêndices. Vale citar, ainda, que este trabalho deu origem a um artigo (YONEZAWA *et al.*, 2020, no prelo), que no momento encontra-se submetido para publicação, onde algumas parcerias possibilitaram complementar os nossos resultados e análises.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este trabalho trata de sistemas nanométricos. Portanto é necessário o uso da Mecânica Quântica. Esta teoria nos permite estudar as estruturas eletrônicas dos constituintes da matéria e, por conseguinte, entender e definir suas propriedades.

### 2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

#### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Assim como na Mecânica Clássica, onde as equações de movimento são deduzidas através das resoluções das equações diferenciais de Newton, Lagrange ou de Hamilton (THORNTON; MARION, 2011; LEMOS, 2007), na Mecânica Quântica devemos resolver a equação de Schrödinger (ZETTILI, 2009):

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $\Psi(\mathbf{r},t)$  é a função de onda e  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck. Muitos destes problemas são resolvidos encontrando a função de onda dos sistemas, pois esta possui toda a informação necessária (como, por exemplo, o comportamento da partícula durante determinada interação). Entretanto, a solução analítica da equação (2.1) só é possível para alguns casos específicos como, por exemplo, o átomo de hidrogênio, ou um átomo de hélio ionizado positivamente, pois em ambos os casos há apenas um elétron orbitando o núcleo.

Quando passamos a considerar dois ou mais elétrons, o problema se torna insolúvel devido à interação entre as cargas negativas em constante movimento. Deste modo, faz-se necessário o uso de abordagens aproximativas. Considerando um sistema estacionário com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, podemos reescrever a equação (2.1) como

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.2)$$

onde  $\mathbf{r}_i$  são as posições dos elétrons e  $\mathbf{R}_j$  são as posições dos núcleos. Já o operador hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_n + \hat{V}_e + \hat{V}_{ne}, \quad (2.3)$$

onde  $\hat{T}_n$  é o operador energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  o operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_n$  o operador de energia potencial de interação entre os núcleos,  $\hat{V}_e$  o operador de energia potencial de interação entre os elétrons, e  $\hat{V}_{ne}$  o operador de energia potencial de interação entre os núcleos e os elétrons.

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; HUANG, 1954) consiste em desacoplar o movimento dos elétrons e dos núcleos. Assim, levando em conta que os núcleos são muito mais massivos que a nuvem eletrônica, suas velocidades acabam sendo muito menores e, para cada configuração iônica, há uma resposta eletrônica imediata. Portanto, do ponto de vista dos elétrons, podemos considerar os núcleos como estáticos, removendo os termos de energia cinética  $\hat{T}_n$  e de interação núcleo-núcleo  $\hat{V}_n$  (por ser uma constante). Logo, a equação (2.3) é reescrita como a soma

do hamiltoniano eletrônico com o hamiltoniano iônico ( $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$ ), sendo o hamiltoniano eletrônico dado por

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{\text{ext}}, \quad (2.4)$$

onde, por estarmos observando os elétrons, consideramos o termo de interação núcleo-elétron  $\hat{V}_{ne}$  como sendo um potencial externo  $\hat{V}_{\text{ext}}$ . Este termo é de grande importância, pois é ele quem determina o sistema de estudo (átomo, molécula, cristal, etc).

Como o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o dos núcleos, consideramos primeiro a posição estática dos núcleos para a organização eletrônica realizada através da equação (2.4) e, em seguida, tomamos o campo médio gerado pelos elétrons para reorganizar os núcleos,

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_n + \langle \hat{H}_e \rangle. \quad (2.5)$$

Deste modo, a função de onda do sistema pode ser escrita como o produto da função de onda dos núcleos pela dos elétrons,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.6)$$

onde  $\mathbf{R}$  é apenas um parâmetro para os elétrons, isto é, sua dependência em  $\Psi_e$  é apenas paramétrica.

Esta aproximação simplifica o problema quântico de muitos corpos. Entretanto, o potencial de interação entre elétrons  $\hat{V}_e$  continua sendo um problema e, para lidar com isto, devemos utilizar mais algumas aproximações. Os métodos empregados hoje em dia originaram-se de técnicas que podem ser classificados em dois grupos: aproximações baseadas em funções de onda multieletrônicas, como o Método de Hartree-Fock (HARTREE, 1928; FOCK, 1930), e aproximações baseadas na densidade eletrônica, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965).

### 2.1.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1928) propuseram, de forma independente, um método em que se utiliza a densidade como variável fundamental ao invés da função de onda, trocando  $3N$  variáveis (onde  $N$  é o número de elétrons do problema) por apenas três espaciais. Porém, foi somente com o trabalho de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) que a DFT se estabeleceu a partir de dois teoremas:

**Teorema 1:** Existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema e o potencial externo experimentado pelos elétrons.

Este teorema afirma que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar o problema, pois qualquer observável  $O$ , inclusive o potencial e a energia, pode ser mensurada a partir de um funcional da densidade, isto é,

$$\langle \psi[\rho] | \hat{O} | \psi[\rho] \rangle = O[\rho]. \quad (2.7)$$

**Teorema 2:** O funcional que representa a energia do sistema eletrônico obedece ao princípio variacional e será mínimo para a densidade correspondente ao estado fundamental.

O funcional da energia total pode ser escrito como

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.8)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética,  $\hat{V}_e$  é o potencial de interação elétron-elétron e  $\hat{V}_{\text{ext}}$  é o potencial externo. O termo  $F_{HK}[\rho]$  é o funcional da densidade de Hohenberg-Kohn, que é universal, sendo ajustado para cada sistema pela integral, que representa a contribuição do potencial externo. Submetido à condição de conservação da carga (número de elétrons),

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.9)$$

para representar o estado fundamental, este funcional deve ser minimizado, isto é,

$$E[\rho_0] \leq E[\rho'], \quad (2.10)$$

onde  $\rho'$  é a densidade de um sistema arbitrário, que terá energia sempre maior (ou igual) ao estado fundamental, com densidade  $\rho_0$ .

Este método nos permite calcular diversos parâmetros através de uma dependência inserida no potencial externo  $V_{\text{ext}}$  como, por exemplo, o ângulo entre ligações químicas, constantes de rede, etc. Porém, a minimização da energia total se dá de forma numérica, necessitando de aproximações para  $\hat{T}$  e  $\hat{V}_e$  que sejam confiáveis, o que se mostra um problema para a energia cinética em função da densidade. Podemos calculá-la para uma função de onda, mas o método de Hohenberg-Kohn não nos mostra como realizar esse processo de forma prática.

### 2.1.3 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) desenvolveram um trabalho ampliando a abordagem da densidade para um novo tipo particular de função de onda: os orbitais de partícula única. Supondo que haja um sistema de elétrons não interagentes possuidor da mesma densidade eletrônica que o sistema em questão, trocamos a energia cinética do segundo pela do primeiro. Este sistema foi denominado sistema de KS e consiste num gás de elétrons.

Seguindo esta suposição, reescrevemos o funcional de Hohenberg-Kohn como

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_e[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.11)$$

onde a energia cinética  $T[\rho]$  foi dividida em outros dois termos: um de energia cinética de um gás de partículas não interagentes,  $T_s[\rho]$ , e outro de correlação dinâmica,  $V_c[\rho]$ . O potencial de interação elétron-elétron  $V_e[\rho]$  foi dividido num potencial de Hartree,  $V_H[\rho]$ , que é uma aproximação do potencial de interação Coulombiano, e em outro de troca,  $V_x[\rho]$ . Os termos de troca  $V_x[\rho]$  e correlação  $V_c[\rho]$  são unidos, formando outro denominado energia de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . Este novo contém não apenas os dois termos anteriores, como também vários outros não inclusos de forma explícita, como a diferença entre a energia cinética de um sistema interagente e de outro não-interagente, e a correção introduzida pelo potencial de Coulomb clássico para a auto-interação das partículas.

Deste modo, substituindo a equação (2.11) na equação (2.8) e explicitando o funcional de Hartree, temos

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ E[\rho] &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Vale ressaltar que  $T_s[\rho]$  não é um funcional direto de  $\rho$ , mas é dos orbitais das partículas  $\psi_i(\mathbf{r})$  do sistema não-interagente,

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.13)$$

onde a densidade total do sistema não-interagente deve ser satisfeita, ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.14)$$

com  $\rho$  positivo para qualquer coordenada  $\mathbf{r}$ . Logo,  $T_s[\rho]$  é um funcional implícito da densidade,  $T_s[\{\psi_i[\rho]\}]$ .

Estes sistemas de orbitais de uma partícula única,  $\psi_i$ , denominados orbitais de Kohn-Sham, obedecem aos vínculos de conservação do número de partículas, equação (2.9), e devem ser ortonormais,

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (2.15)$$

Tendo  $T_s[\{\psi_i\}]$ ,  $E_{xc}[\rho]$  e obedecendo aos vínculos da equação (2.15), é possível obter os orbitais de KS minimizando  $E[\rho]$  na equação (2.12).

Utilizando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange para minimizar o funcional (2.12) com o vínculo (2.9), obtemos

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.16)$$

ou, de forma equivalente,

$$\begin{aligned} \int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + \frac{\delta V_H}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} + V_{\text{ext}} - \mu \right\} d\mathbf{r} &= 0 \\ \int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho] + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} &= 0, \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange e  $V_{xc}[\rho]$  é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons. Os três termos correspondentes a potenciais formam o potencial efetivo de interação ao qual os elétrons estão sujeitos,

$$V_{ef}^{KS} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

e a equação de Schrödinger correspondente a este potencial,

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}^{KS} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$



fornece os orbitais  $\psi_i$  que produzem a densidade da equação (2.14). As equações (2.14), (2.18) e (2.19) formam as equações de Kohn-Sham que são resolvidas de forma auto-consistente, ou seja, a partir de uma densidade proposta inicialmente, é calculado o potencial efetivo a partir da equação (2.18), que será utilizado na equação (2.19) para obtenção dos orbitais. Estes, por sua vez, serão utilizados para calcular uma nova densidade através da equação (2.14), que será usada para calcular um novo potencial através da equação (2.18), e assim por diante, até que a diferença no valor das densidades de dois ciclos consecutivos atinja um parâmetro de convergência.

#### 2.1.4 Funcionais de troca e correlação

O potencial de troca e correlação é dado por

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (2.20)$$

onde  $E_{xc}$  é o funcional que carrega toda a informação de troca e de correlação não considerada pela energia potencial e cinética dos elétrons. O termo de troca surge da estatística de Fermi-Dirac (FERMI, 1926; DIRAC, 1926), que diz que quando dois elétrons trocam suas coordenadas, a função de onda deve inverter o sinal (função de onda antissimétrica). Já a correlação se deve ao fato do movimento de um elétron sofrer influência de todos os demais. Sendo assim, a qualidade dos cálculos de DFT dependem deste funcional e, como não sabemos sua forma exata, realizamos aproximações. Estas aproximações se diferenciam basicamente pela forma como dependem da densidade, podendo ser local, semilocal ou não-local.

A aproximação mais simples que podemos considerar é a de dependência linear com  $\rho$ ,

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^h$  é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ . Podemos dividi-lo na soma entre a energia de troca e a energia de correlação,

$$\varepsilon_{xc}^h[\rho] = \varepsilon_x^h[\rho] + \varepsilon_c^h[\rho]. \quad (2.22)$$

O termo de troca,  $\varepsilon_x^h[\rho]$ , pode ser obtido analiticamente. Já a forma exata do termo de correlação,  $\varepsilon_c^h[\rho]$ , é desconhecida, mas boas aproximações foram obtidas através do método de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo (CEPERLEY; ALDER, 1980).

O método proposto pelo funcional da equação (2.21) é conhecido como aproximação de densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), pois ele considera que a nuvem eletrônica não homogênea seja dividida em partes infinitesimais de densidade (local) homogênea ao redor do ponto  $\mathbf{r}$ . Substituindo a equação (2.21) em (2.20), temos que o potencial de troca e correlação da LDA é dado por

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial [\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho]]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^h[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^h[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.23)$$

O funcional LDA descreve muito bem sistemas homogêneos, como alguns cristais, por apresentarem densidades quase uniformes. Porém, devido à sua simplicidade, sua precisão decai para sistemas não homogêneos, como moléculas e clusters.

Na tentativa de resolver o problema da LDA para sistemas não homogêneos, foram criados métodos de aproximação semilocal, como a aproximação de gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), onde o funcional considera não apenas a densidade eletrônica no ponto  $\mathbf{r}$ , mas também seu gradiente. De forma genérica, podemos escrever

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

com o potencial correspondente, equação (2.20), dado por

$$V_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial f}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right). \quad (2.25)$$

Não há uma forma específica para  $f(\rho, \nabla\rho)$ . Deste modo, diversos funcionais foram e têm sido propostos, dentre os quais o PBE (sigla do nome de seus autores: Perdew, Burke e Ernzerhof) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Este funcional é baseado em uma simplificação da parametrização de um trabalho anterior que Perdew desenvolveu com Wang, conhecido como PW91 (PERDEW; WANG, 1992), desenvolvido para satisfazer o maior número possível de condições exatas no processo de construção de funcionais. Além disso, o PBE utiliza somente condições energeticamente significativas. Para o termo de troca, temos

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

onde  $F_x^{PBE}$  é um fator de intensificação de troca e  $s$  é o gradiente da densidade reduzido. Já o termo de correlação é dado por

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.27)$$

onde  $H_c$  é um funcional do raio de Wigner-Seitz  $r_s$  (GIRIFALCO, 2003) e de um gradiente de densidade adimensional  $t$ . Mais detalhes sobre os valores de parâmetros e expressões complementares podem ser encontrados no trabalho de Perdew, Burke e Ernzerhof (1996).

### 2.1.5 Método PAW

Para resolver o problema da estrutura eletrônica podemos utilizar métodos numéricos para resolver as equações de Kohn-Sham, que funcionam muito bem para átomos e moléculas pequenas (BECKE, 1982; BECKE, 1983). Porém, para sistemas periódicos, é interessante expandir os orbitais de Kohn-Sham em um conjunto base.

O método do projetor de ondas aumentadas (PAW, do inglês *Projected Augmented Wave*) foi desenvolvido por Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994), utilizando como base teórica os métodos de ondas aumentadas (AW, do inglês *Augmentation Wave*) (SLATER, 1937), ondas planas aumentadas (APW,

do inglês *Augmented Plane Wave*) e similares. Também inclui ideias de pseudopotenciais (TROULLIER; MARTINS, 1991; VANDERBILT, 1990), reduzindo a complexidade da abordagem das estruturas eletrônicas.

A ideia do PAW consiste numa transformação da função de onda real, com sua estrutura nodal, em funções de onda auxiliares mais convenientes para cálculos numéricos. Para isto, reescrevemos a função de onda real  $|\psi\rangle$  como uma nova função de onda auxiliar, chamada de pseudofunção  $|\tilde{\psi}\rangle$ , e separamos seu comportamento em duas partes: em regiões intersticiais a pseudofunção se combina de forma exata com a função de onda real, mas em regiões atômicas a função de onda auxiliar possui uma forma suave. Para corrigir os erros da função auxiliar, efetua-se uma expansão de um centro  $|\tilde{\psi}^1\rangle$  e, a partir de métodos matemáticos, é possível se obter a função de onda real correspondente  $|\psi^1\rangle$ . Em seguida, somando a função de onda auxiliar com a diferença das funções de onda expandidas é possível obter a função de onda real, ou seja,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + (|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle). \quad (2.28)$$

Este processo é aplicado separadamente a cada átomo, para cada orbital e para a densidade eletrônica.

Em suma, o PAW é uma transformação que permite mapear a verdadeira função de onda em funções de onda auxiliares, num conjunto base numericamente mais conveniente, para uma convergência mais rápida quando expandida em ondas planas. Reconstruindo a função de onda real, é possível avaliar as propriedades físicas de interesse. Este método foi desenvolvido de modo que os resultados não dependam de onde as ondas parciais são truncadas, desde que isto não ocorra próximo aos núcleos.

## 2.2 Propriedades analisadas

Para todas as estruturas estudadas foram analisadas as energias relativas totais das estruturas, em relação à mais estável ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ); energia de ligação por átomo ( $E_b$ ); momento magnético total ( $m_T$ ); número de coordenação efetivo (ECN); e comprimento médio das ligações internas da nanopartícula ( $d_{\text{av}}$  ou  $d_{\text{av}}^{\text{Ir}}$ , quando houver moléculas nos sistemas). Para os sistemas adsorvidos (tanto por uma única molécula como para revestimento completo) também foi calculada a energia de ligação ( $E_{\text{ad}}$ ) e o comprimento médio das ligações internas das moléculas ( $d_{\text{av}}^{\text{XO}}$ , onde  $X = \text{C, N}$  ou  $\text{S}$ ) e o comprimento médio das ligações que as moléculas realizam com os *nanoclusters* ( $d_{\text{av}}^{\text{X-Ir}}$ ). Para as simulações de efeitos de ambiente foram calculadas, ainda, a energia de interação ( $E_{\text{int}}$ ) e as energias relativas de distorção ( $\Delta E_{\text{dist}}$ ), que serão discutidas mais a frente.

### 2.2.1 Propriedades energéticas

Pelo princípio da minimização da energia, o sistema que possuir a menor energia total é considerado o mais estável e, portanto, o que possui maior probabilidade de existência num caso real (DE AMORIM *et al.*, 2020). Deste modo, a energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) nos permite saber quão menos estável os demais sistemas são e, posteriormente, ao comparar as nanopartículas

recobridas por moléculas com as mesmas em fase gasosa, permite também analisar possíveis inversões energéticas na ordem de estabilidade dos isômeros de cada sistema.

A energia de ligação por átomo é outra ferramenta para analisar a estabilidade dos sistemas, sendo calculada, de forma geral, através da fórmula

$$E_b = \frac{E_{\text{tot}}^{m\text{XO}/\text{Ir}_n} - mE^{\text{X}} - mE^{\text{O}} - nE^{\text{Ir}}}{2m + n}, \quad (2.29)$$

onde  $E_b$  é a energia de ligação,  $n$  é o número de átomos que constituem a nanopartícula (indo de 2 – 7 nestes estudos),  $m$  é o número de moléculas,  $E_{\text{tot}}^{m\text{XO}/\text{Ir}_n}$  é a energia do sistema total, e  $E^{\text{Ir}}$ ,  $E^{\text{X}}$  e  $E^{\text{O}}$  são, respectivamente, as energias dos átomos de Ir, X (X = C, N ou S) e O livres no espaço, sem interação. Ou seja, é como calcular a energia do sistema total e subtrair pelas partes individuais, obtendo uma média da energia demandada de cada átomo que constitui o sistema para realizar as ligações.

Cabe ressaltar que cada elemento interage de forma diferente e, portanto, contribuirá de forma diversa para as ligações. Porém, quando analisamos individualmente a nanopartícula ou a molécula, as variâncias se tornam menores e esta interpretação faz mais sentido. Deste modo, para calcular a energia de ligação de um *nanocluster* em fase gasosa, basta tomar  $m = 0$  na equação (2.29), restando

$$E_b^{\text{Ir}_n} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n} - nE^{\text{Ir}}}{n}, \quad (2.30)$$

sendo  $E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n}$  a energia total do *cluster* de  $\text{Ir}_n$ . Por outro lado, para calcular a energia de ligação por átomo de uma molécula em fase gasosa, basta tomar  $n = 0$  e  $m = 1$  na equação (2.29), restando

$$E_b^{\text{XO}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{XO}} - E^{\text{X}} - E^{\text{O}}}{2}, \quad (2.31)$$

onde  $E_{\text{tot}}^{\text{XO}}$  é a energia total da molécula em fase gasosa. Entretanto, sistemas que possuem energia de ligação muito baixa (ou seja, que são fracamente ligados) e interações de longo alcance (como as interações de dipolo induzido) podem não ser bem descritos pela DFT. Portanto, para sanar este problema, aos sistemas de maior interesse serão adicionadas correções de van der Waals D3 (DFT-PBE+D3) (GRIMME *et al.*, 2010; GRIMME *et al.*, 2016).

Utilizando o mesmo conceito acima, nos casos adsorvidos podemos separar as partes entre “nanopartícula” e “moléculas” ao invés de cada átomo individualmente. Através desta nova divisão, calculamos a energia de adsorção, ou seja, a energia demandada para adsorver as moléculas nos *clusters*. Desta forma, a fórmula será dada por

$$E_{\text{ad}} = \frac{E_{\text{tot}}^{m\text{XO}/\text{Ir}_n} - E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n} - mE_{\text{tot}}^{\text{XO}}}{m}. \quad (2.32)$$

Através desta expressão matemática é possível estimar quão forte é a adsorção testada, permitindo analisar se a reação é favorável ou não de ocorrer e, no caso da adsorção de uma única molécula, qual sítio se mostra preferível para qual molécula.

Podemos, ainda, decompor a energia envolvida na adsorção entre a parte envolvida diretamente na interação, denominada energia de interação,  $E_{\text{int}}$ , e na energia necessária para rearranjos

estruturais (como alteração nos comprimentos de ligação, nos ângulos das ligações, entre outros, consequentes, por exemplo, do surgimento de efeitos estéricos), denominada energia relativa de distorção, tanto das nanopartículas,  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$ , quanto das moléculas,  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$ .

A energia de interação é obtida subtraindo a energia do sistema adsorvido pelas energias de suas partes individualmente. Porém, diferentemente da equação (2.32), ao invés de calcular a energia das partes separadamente, primeiro é realizado a otimização do sistema completo (adsorvido) para, em seguida, remover a parte indesejada (molécula ou *cluster*) e fixar as posições dos átomos restantes. Assim, a equação deve ter um caráter como

$$E_{\text{int}} = \frac{E_{\text{tot}}^{m\text{XO}/\text{Ir}_n} - E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{m\text{XO cong}}}{m}, \quad (2.33)$$

onde  $E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n \text{ cong}}$  é a energia do *nanocluster* com as partículas “congeladas” nas posições obtidas após a otimização e  $E_{\text{tot}}^{m\text{XO cong}}$  é a energia das moléculas congeladas.

Por outro lado, a energia relativa de distorção é obtida considerando apenas o elemento desejado. Isto é, ao invés de considerarmos todo o sistema da nanopartícula revestida com as moléculas e depois subtraímos as energias da nanopartícula e das moléculas separadas, levamos em consideração apenas as energias da nanopartícula congelada e relaxada (otimizada em fase gasosa), ou as energias das moléculas congeladas e relaxadas. Teremos então que a energia relativa de distorção dos *nanoclusters* deve ser

$$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n}}{n}, \quad (2.34)$$

e a das moléculas deve ser

$$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}} = \frac{E_{\text{tot}}^{m\text{XO cong}} - mE_{\text{tot}}^{\text{XO}}}{m}, \quad (2.35)$$

onde subtraímos a energia das partes congeladas nas posições otimizadas após a adsorção, das mesmas relaxadas para a posição de equilíbrio antes de realizar as interações.

Desta forma, a energia de adsorção pode ser calculada através da fórmula

$$E_{\text{ad}} = \frac{mE_{\text{int}} + n\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n} + m\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}}{m}, \quad (2.36)$$

onde somamos as energias demandadas para as reorganizações estruturais (devido à passagem da fase gasosa para a fase ligada), tanto dos  $n$  átomos das nanopartículas quanto das  $m$  moléculas, com a energia envolvida nas  $m$  interações (ligações realizadas). Por fim, dividindo pelas  $m$  ligações, é obtido uma média da energia demandada para a adsorção de cada molécula.

Esta decomposição também pode ser realizada na energia de ligação, que passa a ser calculada pela fórmula

$$E_{\text{b}} = \frac{2mE_{\text{b}}^{\text{XO}} + nE_{\text{b}}^{\text{Ir}_n} + mE_{\text{int}} + n\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n} + m\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}}{2m + n}. \quad (2.37)$$

Apesar de exigir maior trabalho, este método nos concede maiores detalhes sobre a divisão da energia durante o processo de adsorção, isto é, quanta energia é envolvida diretamente na ligação e

quanta energia é necessária para o rearranjo dos átomos do sistema. As equações 2.32 e 2.36 são equivalentes, assim como as equações 2.29 e 2.37, não havendo diferença em utilizar uma ou outra, e a prova disto é concedida na subseção 2.2.2.

Um último conceito energético utilizado é a função estabilidade, que fornece a estabilidade relativa da nanopartícula de um tamanho comparado com os tamanhos vizinhos, ou seja, se a estrutura mais estável de  $Ir_n$  para  $n = 3$  é mais ou menos estável que para  $n = 2$  e 4, e assim sucessivamente. A função estabilidade é calculada através da fórmula

$$\Delta^2 E(mXO/Ir_n) = E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_{n-1}} + E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_{n+1}} - 2E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_n}, \quad (2.38)$$

onde  $\Delta^2 E$  é a função estabilidade para a nanopartícula de tamanho  $n$  ligada a  $m$  moléculas,  $E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_n}$  é a energia total do sistema mais estável para o tamanho  $n$ ,  $E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_{n-1}}$  se refere à energia total de um tamanho abaixo do estudado, e  $E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_{n+1}}$  se refere a um tamanho acima (CHAVES; PIOTROWSKI; Da Silva, 2017; MOLAYEM; GRIGORYAN; SPRINGBORG, 2011). No fundo, esta fórmula acaba sendo uma derivada segunda através do método das diferenças finitas (BURDEN; FAIRES, 2008), onde analisamos um determinado ponto através dos valores de sua vizinhança. Como discutido anteriormente, estruturas mais estáveis são representadas por energias mais negativas. Portanto, os tamanhos mais estáveis devem ser os que resultarão valores mais positivos na equação (2.38). Plotando os resultados num gráfico, isto se mostrará como altos picos positivos (os maiores obtidos) (CHAVES; PIOTROWSKI; Da Silva, 2017; MOLAYEM; GRIGORYAN; SPRINGBORG, 2011).

### 2.2.2 Equivalência entre as equações das energias de adsorção e das energias de ligação

Para provar a equivalência entre as equações 2.32 e 2.36, basta substituir as equações 2.33, 2.34 e 2.35 na segunda, obtendo

$$E_{\text{ad}} = \frac{m \left( \frac{E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_n} - E_{\text{tot}}^{Ir_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{mXO \text{ cong}}}{m} \right) + n \left( \frac{E_{\text{tot}}^{Ir_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{Ir_n}}{n} \right) + m \left( \frac{E_{\text{tot}}^{mXO \text{ cong}} - mE_{\text{tot}}^{XO}}{m} \right)}{m},$$

que após simplificações,

$$E_{\text{ad}} = \frac{E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_n} - E_{\text{tot}}^{Ir_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{mXO \text{ cong}} + E_{\text{tot}}^{Ir_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{Ir_n} + E_{\text{tot}}^{mXO \text{ cong}} - mE_{\text{tot}}^{XO}}{m},$$

resultando

$$E_{\text{ad}} = \frac{E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_n} - E_{\text{tot}}^{Ir_n} - mE_{\text{tot}}^{XO}}{m}.$$

Portanto, as equações 2.32 e 2.36 são equivalentes e, conseqüentemente, temos um modo alternativo para obter a expressão da energia de adsorção.

Do mesmo modo, para provar a equivalência entre as equações 2.29 e 2.37, basta substituir as equações 2.30, 2.31, 2.33, 2.34 e 2.35 na segunda, obtendo

$$E_b = \left[ 2m \left( \frac{E_{\text{tot}}^{XO} - E^X - E^O}{2} \right) + n \left( \frac{E_{\text{tot}}^{Ir_n} - nE^{Ir}}{n} \right) + m \left( \frac{E_{\text{tot}}^{mXO/Ir_n} - E_{\text{tot}}^{Ir_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{mXO \text{ cong}}}{m} \right) \right. \\ \left. + n \left( \frac{E_{\text{tot}}^{Ir_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{Ir_n}}{n} \right) + m \left( \frac{E_{\text{tot}}^{mXO \text{ cong}} - mE_{\text{tot}}^{XO}}{m} \right) \right] / (2m + n),$$

que após simplificações,

$$E_b = [(mE_{\text{tot}}^{\text{XO}} - mE^{\text{X}} - mE^{\text{O}}) + (E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n} - nE^{\text{Ir}}) + (E_{\text{tot}}^{m\text{XO}/\text{Ir}_n} - E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{m\text{XO cong}}) + (E_{\text{tot}}^{\text{Ir}_n \text{ cong}} - E_{\text{tot}}^{\text{Ir}}) + (E_{\text{tot}}^{m\text{XO cong}} - mE_{\text{tot}}^{\text{XO}})] / (2m + n),$$

removendo os termos iguais de sinais opostos, e reorganizando os termos remanescentes, finalmente obtemos

$$E_b = \frac{E_{\text{tot}}^{m\text{XO}/\text{Ir}_n} - mE^{\text{X}} - mE^{\text{O}} - nE^{\text{Ir}}}{2m + n}.$$

Portanto, as equações 2.29 e 2.37 são equivalentes e, conseqüentemente, temos um modo alternativo para obter a expressão da energia de ligação.

### 2.2.3 Propriedades estruturais

Para comparações estruturais, o número de coordenação (CN, do inglês *coordination number*) nos informa a quantidade de vizinhos de cada átomo que compõe o *nanocluster*, ou seja, considera-se uma distância de corte  $d^c$  e conta quantos átomos  $j$  circundam o átomo  $i$  com distâncias menores ou iguais à este valor (isto é,  $d_{ij} \leq d^c$ ). Porém, ao nos depararmos com sistemas distorcidos como  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , o valor adotado para  $d^c$  pode alterar o resultado obtido (Da Silva, 2011). Outro problema surge ao tentarmos aplicar este conceito para nanopartículas, pois conforme realizam novas interações, frequentemente sofrem distorções estruturais (Da Silva *et al.*, 2010), tornando complicado atribuir um único valor específico para cada estrutura. Para sanar estes problemas, o número de coordenação efetivo (ECN, do inglês *effective coordination number*) atribui um peso diferente para cada ligação que o átomo  $i$  realiza conforme seu comprimento (HOPPE, 1970; HOPPE, 1979). Para isto, utiliza-se da fórmula

$$\text{ECN}_i = \sum_{j=1}^N \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{\text{av}}^i} \right)^6 \right], \quad (2.39)$$

onde  $d_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ; e  $d_{\text{av}}^i$  é a distância média de ligação do átomo  $i$ , obtida através da fórmula

$$d_{\text{av}}^i = \sum_{j=1}^N \frac{d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{\text{av}}^i} \right)^6 \right]}{\exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{\text{av}}^i} \right)^6 \right]}. \quad (2.40)$$

Note que  $d_{\text{av}}^i$  é função de si mesma, ou seja, é obtida de forma auto-consistente, utilizando o menor  $d_{ij}$  como valor inicial e repetindo cálculos cíclicos até que  $|d_{\text{av}}^i(\text{novo}) - d_{\text{av}}^i(\text{velho})| < 10^{-4}$  (Da Silva *et al.*, 2010; Da Silva, 2011). Desta forma, obtemos primeiro o valor de  $d_{\text{av}}^i$  para depois calcularmos  $\text{ECN}_i$ , para em seguida obtermos a média da estrutura, de forma que

$$\text{ECN} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \text{ECN}_i \quad (2.41)$$

e

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i. \quad (2.42)$$

Estes, por sua vez, são os valores com os quais trabalharemos. Note também que, fazendo uso destas formas exponenciais para cálculo de  $d_{av}$  e ECN, não é necessário o conceito de distância de corte  $d^c$ , resolvendo o problema para geometrias amorfas.

Além disto, CN sempre retorna valores inteiros, uma vez que é a soma do número de átomos vizinhos. Isto, porém, não ocorre para ECN, que atribui valores maiores (menores) que a unidade para comprimentos de ligações menores (maiores) que a média (Da Silva *et al.*, 2010; Da Silva, 2011). As potências seis e a forma exponencial das equações 2.39 e 2.40 foram formuladas de modo a igualar valor de ECN ao de CN para as estruturas icosaédrica (ICO), cúbica de face centrada (fcc), hexagonal compacta (hcp) e cúbica simples (sc). Porém, algumas estruturas como a cúbica de corpo centrado (bcc) podem obter uma grande divergência devido à diferença no comprimento das ligações, pois CN considera apenas a primeira camada de vizinhos, enquanto ECN considera também a segunda camada (Da Silva, 2011).

Para calcular tanto o comprimento médio das ligações internas das moléculas ( $d_{av}^{XO}$ ) quanto o comprimento médio das ligações que as moléculas realizam com os *nanoclusters* ( $d_{av}^{X-O}$ ), é realizado uma média simples. Em outras palavras, simplesmente soma-se os valores obtidos para cada molécula e divide-se pela quantidade de moléculas.

Calculamos também as frequências dos modos vibracionais das nanopartículas em fase gasosa, das moléculas em fase gasosa e das moléculas após serem adsorvidas. Para isto, utilizamos da aproximação em que a matriz Hessiana é calculada utilizando diferenças finitas, como implementado no *software Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP). Para os *clusters* sem ligantes, o objetivo é investigar se nenhum sistema retorna valores imaginários em nenhum dos modos, o que representaria um caso impossível de se obter experimentalmente. Além disto, para as moléculas estes cálculos (em conjunto com as análises das propriedades estruturais) podem nos auxiliar a ter uma noção sobre o comportamento de suas ligações antes e após a adsorção, isto é, se a ligação aumenta ou diminui de intensidade (DE AMORIM *et al.*, 2020; PIOTROWSKI *et al.*, 2012).

Para a análise dos *nanoclusters*, temos que geometrias bi e tridimensionais possuem  $3n - 6$  modos de vibração, ou seja, seus  $3n$  graus de liberdade menos os graus de rotação e translação de cada eixo. Assim, configurações unidimensionais, que possuem um grau de rotação a menos (pois se rotacionarem em torno de seu eixo de disposição, nada muda), possuem  $3n - 5$  modos vibracionais.



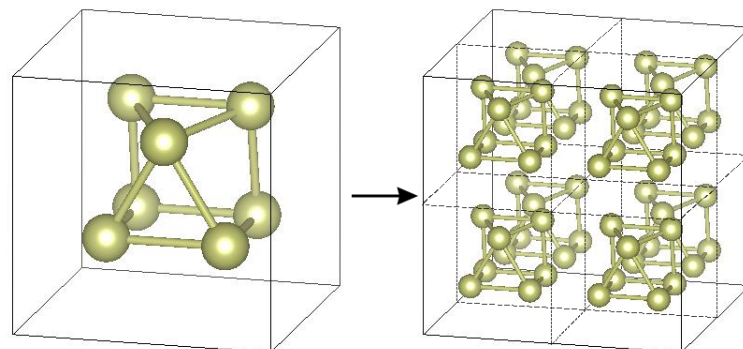
### 3 METODOLOGIA

Inicialmente, baseado em princípios físicos e no conhecimento já existente na literatura (PIOTROWSKI *et al.*, 2012; CHAVES; PIOTROWSKI; Da Silva, 2017; PIOTROWSKI *et al.*, 2018), foram montadas estruturas de dois a sete átomos de irídio manualmente, através do programa de edição molecular Avogadro (que utiliza cálculos baseados em potenciais da Mecânica Clássica para otimizar as estruturas), buscando diversidade em suas formas. Foram construídas geometrias que contemplam modelos estruturais abertos, fechados, compactos, simétricos, amorfos, uni, bi e tridimensionais. Uma vez finalizado o conjunto estrutural inicial, utilizou-se do pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP). Pelo fato do *software* utilizar otimização local eficiente, não foi preciso montar todas as possibilidades de isomeria, pois, se necessário, pequenas modificações na posição de alguns átomos é realizado pelo próprio aplicativo na busca da menor energia relativa na PES. Por outro lado, por se tratar de cálculos computacionalmente custosos e demorados, foram utilizados os conjuntos de computadores do Campus Capão do Leão do Grupo Teórico Computacional de Matéria Condensada (GTCMC).

O VASP consiste em um código para cálculos de primeiros princípios baseado na Mecânica Quântica, sendo um código utilizado para cálculos periódicos. Deste modo, o *software* utiliza o método da condição de contorno periódica (ou método de Born-von Karman), espelhando tridimensionalmente a composição que estiver sendo estudada, como exemplifica a figura 3.1, o que otimiza cálculos para superfícies e estruturas de repetição tridimensional, como cristais. *Clusters*, por sua vez, são partículas isoladas. Neste sentido, faz-se necessário testar a distância mínima necessária para que o *cluster* não interaja com sua imagem periódica. Ademais, alguns outros parâmetros que serão utilizados nos cálculos também necessitam de otimização prévia, como energia de corte, critério de convergência em energia e critério de convergência em força.

Considerando que o volume que envolve o sistema de estudo seja similar a uma caixa cúbica, o ideal seria que suas arestas possuíssem comprimento infinito, assim como a energia de corte, enquanto que os critérios de convergência (tanto em energia quanto em força) fossem nulos. Porém, tratando-se de cálculos computacionais que utilizam de métodos numéricos periódicos, esta

Figura 3.1 – Exemplificação da condição de contorno periódica, que espelha tridimensionalmente o sistema inicial.



Fonte: o autor (2020).

necessidade se torna utópica, pois demandaria demasiado esforço da máquina e tempo infinito para que os cálculos se dessem por finalizados. Assim, os testes de convergência se dão de forma a buscar valores que tornem o cálculo suficientemente preciso, porém sem estender demasiadamente o tempo necessário para tal. Deste modo, valores arbitrários são fixados para as quatro grandezas e varia-se uma de cada vez observando como o sistema reage a tais mudanças. No momento em que os resultados pararem de variar consideravelmente, foi encontrado o valor que melhor concilia o custo-benefício da máquina.

Buscando otimizar o tempo computacional, neste processo foi utilizada apenas a maior estrutura montada sem ligantes, pois, sendo esta o caso mais crítico, espera-se que ao se obter bons resultados, os sistemas menores também respondam bem aos valores utilizados. Portanto, os valores obtidos para esta foram os mesmos utilizados para os demais tamanhos. Na sequência, repetiu-se o passo com uma molécula de CO ligada a cada átomo de irídio, no intuito de aferir quais parâmetros utilizar para nanopartículas protegidas, devido tanto às diferenças causadas pela adsorção quanto pela própria presença de um novo elemento no sistema.

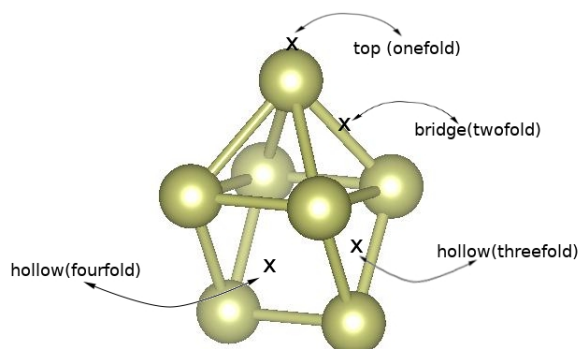
Uma vez finalizados os testes de convergência, deu-se início aos cálculos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade com o funcional de energia de troca e correlação Perdew–Burke–Ernzerhof (DFT-PBE), agora com os parâmetros de cálculo bem estabelecidos, para otimizar as estruturas pré-selecionadas de irídio de dois a sete átomos sem ligantes. Analisando as propriedades energéticas, estruturais e magnéticas, com a sucessiva comparação dos dados com os constatados na literatura, os resultados dos sistemas mais estáveis foram implementados com correções de interações de longo alcance de van der Waals (DFT-PBE+D3), no intuito de complementar os dados com maior precisão e verificar a influência de tal interação em nanopartículas deste elemento.

Por fim, calculando as frequências vibracionais destas nanopartículas mais estáveis, foi verificado se todos os valores se mostram positivos e reais, representando verdadeiros mínimos locais na superfície de energia potencial. Caso contrário, a obtenção de valores negativos indicariam pontos de sela na PES, representando sistemas impossíveis de serem obtidos experimentalmente.

Realizando o mesmo conjunto de cálculos (otimização via DFT-PBE e complementação dos resultados com DFT-PBE+D3) para as moléculas de CO, NO e SO, foram obtidas suas propriedades em fase gasosa. Logo em seguida, foi adsorvido uma única molécula de XO ( $X = C, N$  ou  $S$ ) aos *clusters* mais estáveis de cada tamanho para verificar qual sítio de adsorção se mostra preferencial para cada molécula. A figura 3.2 mostra algumas possibilidades de sítios de adsorção que diferem pela quantidade de átomos a quem o ligante se conecta.

Entretanto, a quantidade de ligações que a(s) molécula(s) realiza(m) com as nanopartículas não é o único fator a ser observado, pois podem haver dois sítios com a mesma quantidade de ligação e ainda assim não serem equivalentes, visto que cada átomo do *nanocluster* pode interagir com uma quantidade diferente de vizinhos, influenciando de forma diferente na composição da estrutura. Assim, ao realizar uma nova ligação com agentes externos, cada um poderá interagir de forma diversa, gerando consequências diferentes no *cluster*. Cabe ressaltar, portanto, que todas as possibilidades não equivalentes foram testadas e, aos sistemas obtidos como mais estáveis,

Figura 3.2 – Sítios de adsorção *top (onefold)*, *bridge (twofold)*, *hollow (threefold)* e *hollow (fourfold)*.



Fonte: o autor (2020).

foram inseridas correções de van der Waals para melhorar a precisão dos resultados. Obtendo os comprimentos das ligações internas das moléculas após a adsorção, assim como suas frequências vibracionais, e comparando com os valores obtidos para a fase gasosa, foi possível analisar como cada molécula reage às interações com cada nanopartícula, observando se a ligação se fortalece ou enfraquece, etc.

Para dar início aos estudos de efeitos de ambientes químicos, primeiro foi calculada a função estabilidade a partir dos sistemas mais estáveis obtidos anteriormente (*bare* e com uma molécula adsorvida) para obter quais tamanhos se mostram mais estáveis dentre os estudados. Filtrando o conjunto a ser estudado adiante, foi possível analisar diversas configurações de cada tamanho, sendo escolhido uma quantidade de estruturas iguais à quantidade de átomos da respectiva nanopartícula, com base na estabilidade relativa em fase gasosa e na diversidade geométrica.

Adsorvendo uma molécula de CO, NO ou SO a cada átomo que compõe os *nanoclusters*, foi simulado a inserção destes em ambientes químicos ricos em tais moléculas. Extraindo as propriedades energéticas, estruturais e magnéticas de cada sistema estudado, foi possível analisar a fundo as influências dos ambientes nas nanopartículas e a investigação por possíveis inversões energéticas das geometrias. Nesta etapa, não apenas para todas as estruturas foram realizados cálculos DFT-PBE e DFT-PBE+D3 (e não apenas às mais estáveis), como também para todos os sistemas houveram duas cópias, de onde da primeira foram removidas as coordenadas das moléculas e fixadas as posições dos átomos de irídio, enquanto no segundo foi realizado o inverso, ou seja, remoção dos átomos de irídio e fixação das posições dos átomos das moléculas. Repetindo os cálculos (tanto DFT-PBE quanto DFT-PBE+D3) para estes novos sistemas fixos, foram obtidas as energias em posições “congeladas”, possibilitando o cálculo das energias de interação e das energias relativas de distorção (da nanopartícula e das moléculas) para decomposição das energias de ligação e de adsorção.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Testes de convergência

Como os cálculos desenvolvidos aqui são cálculos numéricos, resolvidos computacionalmente de forma auto-consistente, primeiro é necessário ajustar os parâmetros que serão utilizados para as simulações, como discutido no capítulo 3, através de testes de convergência, onde são atribuídos valores arbitrários para as grandezas variáveis, e testa-se a variação de cada uma observando como o sistema de comporta.

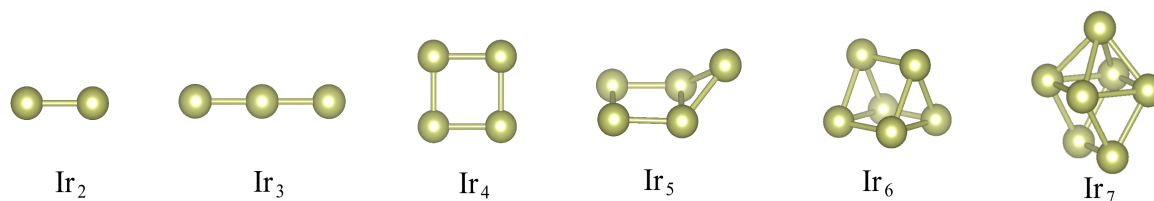
Após este processo, decidiu-se trabalhar para todos os cálculos com uma caixa cúbica de arestas de 20 Å, que mantém uma distância mínima de 12 Å entre os sistemas e suas imagens periódicas. A energia de corte foi estabelecida como 450 eV, que é 12,5% maior que o maior valor recomendado pelo VASP, enquanto que para os cálculos de densidade de estados, a energia de corte foi aumentada para 600 eV, sendo 50% maior que o maior valor recomendado pelo VASP. A integração na zona de Brillouin (BZ) foi realizada num único ponto  $\mathbf{k}$  (ponto  $\Gamma$ ) para todos os cálculos, visto que não há dispersão dos estados eletrônicos em nenhuma direção da BZ. Para os critérios de convergência em energia e força, todos os cálculos se deram por finalizados uma vez que as forças atômicas (sobre todos os átomos) fossem menor que 0,015 eV/Å e a energia relativa total entre dois passos computacionais fosse menor que  $10^{-6}$  eV. Tabelas contendo estes testes de convergência podem ser vistas no apêndice A.1.

### 4.2 Estruturas de $\text{Ir}_n$ ( $n = 2 - 7$ ) sem ligantes (*bare*)

Para iniciar as simulações das nanopartículas em fase gasosa (sem ligantes), primeiro foram construídas diversas geometrias para cada tamanho, buscando diversidade estrutural. Desta etapa, foram obtidas uma configuração para  $\text{Ir}_2$ , duas para  $\text{Ir}_3$ , sete para  $\text{Ir}_4$ , 16 para  $\text{Ir}_5$ , 38 para  $\text{Ir}_6$  e 55 para  $\text{Ir}_7$ . Porém, ao realizar as otimizações estruturais via DFT-PBE, alguns sistemas se distorceram de modo a convergir numa mesma nanopartícula, reduzindo o conjunto de  $\text{Ir}_5$  para 14 estruturas,  $\text{Ir}_6$  para 33 estruturas e  $\text{Ir}_7$  para 46.

Apesar de todas as estruturas resultantes serem (teoricamente) possíveis, em situações experimentais, onde os efeitos do ambiente não podem ser desprezados, as estruturas mais estáveis possuem maior probabilidade de existência (DE AMORIM *et al.*, 2020). Por isto, adiante o trabalho será desenvolvido com maior enfoque nestas estruturas, cujas geometrias podem ser vistas na figura 4.1, e as propriedades apresentadas na seção 2.2 são mostradas na tabela 4.1. Para maiores informações sobre as demais estruturas, ver apêndice A.2.

A figura 4.2 mostra a energia de ligação de todas estruturas estudadas sem ligantes (*bare*), que possuem valores negativos devido à preferência pelo estado ligado (valores nulos indicariam ausência de ligações, ou seja, os átomos livres no espaço sem interações, e valores positivos indicariam átomos excitados). Além disto, o gráfico ainda dá destaque às estruturas mais estáveis de cada tamanho, isto é, a que possui menor energia de ligação (valor mais negativo). Neste gráfico

Figura 4.1 – Geometria mais estável de  $Ir_n$  para cada tamanho estudado ( $n = 2 - 7$ ).

Fonte: o autor (2020).

é possível analisar que a energia de ligação depende fortemente do tamanho do *cluster*, iniciando em  $-2,42$  eV/átomo para  $Ir_2$  e crescendo (em módulo) até  $-4,34$  eV/átomo para  $Ir_7$  num padrão exponencial.

Se continuar aumentando o tamanho da nanopartícula, espera-se que a energia de ligação aumente até  $-6,94$  eV, que é o valor reportado experimentalmente para a energia de coesão de irídio em fase cristalina (KITTEL, 2006), ou  $-7,44$  eV/átomo, que é o valor reportado via DFT-PBE (ERIKAT; HAMAD; KHALIFEH, 2009). Nota-se que simulações tendem a resultar valores de energia de ligação levemente divergentes de trabalhos experimentais, assim como apresenta valores maiores para constantes de rede (PIOTROWSKI *et al.*, 2012; STEVANOVIĆ; ŠLJIVANCANIN; BALDERESCHI, 2010). Isto, porém, pode estar relacionado a diversos fatores (como efeitos termodinâmicos, por exemplo, que não podem ser desprezados em trabalhos experimentais), não comprometendo a confiabilidade de nenhuma das opções de estudo.

Os resultados obtidos aqui condizem com estudos anteriores envolvendo *nanoclusters* deste elemento (CHAVES; PIOTROWSKI; Da Silva, 2017; PIOTROWSKI *et al.*, 2018; TAYYEM; HAMAD; PAULUS, 2017), exceto para o tamanho de  $n = 5$  átomos, onde foi obtido uma estrutura ainda mais estável que a reportada até o momento por  $0,08$  eV. Vale ressaltar que a estrutura obtida nos demais trabalhos foi testada, com a energia divergindo  $1,0 \pm 0,5\%$ , o momento magnético  $0,1 \pm 0,1\%$  e o comprimento médio de ligação  $0,8 \pm 0,8\%$  em relação aos trabalhos citados. Desta nova estrutura é possível observar um padrão de crescimento que, contrário ao cúbico simples reportado por Piotrowski *et al.* (2018), observa-se um padrão cúbico de corpo centrado (onde o quinto átomo estaria no centro do cubo ao lado, assim como um dos átomos de  $Ir_7$ ), que em determinado tamanho deve passar a preferir um padrão cúbico de face centrada, visto que esta é a geometria de sua fase cristalina (KITTEL, 2006).

Os dados mostrados na tabela 4.1 se referem aos cálculos DFT-PBE e, ao lado, entre parênteses, os cálculos com correções de van der Waals D3 (DFT-PBE+D3). Comparando com outros estudos simulacionais (CHAVES; PIOTROWSKI; Da Silva, 2017; PAWLUK; HIRATA; WANG, 2005; TAYYEM; HAMAD; PAULUS, 2017), onde foram obtidos valores de energia de ligação de  $-2,37$  eV/átomo,  $-2,53$  eV/átomo e  $-2,44$  eV/átomo para  $Ir_2$ , as diferenças são de  $2,10\%$ ,  $4,35\%$  e  $0,82\%$  respectivamente.

Os resultados de Chaves, Piotrowski e Da Silva (2017) condizem também com os nossos para os tamanhos de  $n = 4, 6$  e  $7$  átomos, resultando em diferenças percentuais para a energia de ligação de apenas  $0,5\%$ ,  $0,1\%$  e  $0,4\%$ , respectivamente. Para as demais propriedades, nossos valores

Tabela 4.1 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de  $Ir_n$  para cada tamanho estudado ( $n = 2 - 7$ ). Uma visualização destas configurações pode ser obtida na figura 4.1. Ao lado, entre parênteses, são mostrados os valores ao inserir correções de van der Waals.

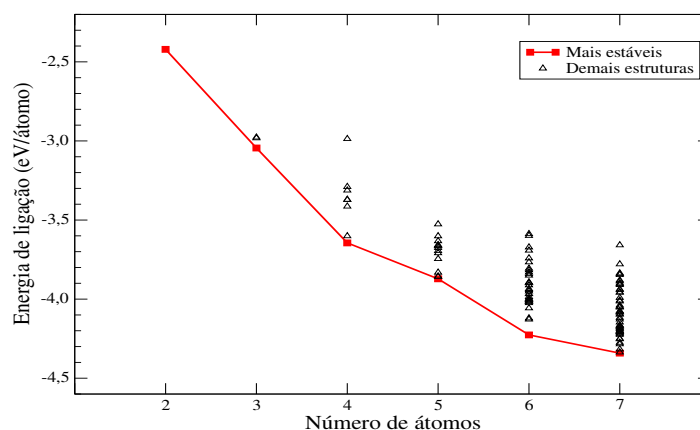
$n$	$E_b$ (eV/átomo)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	ECN	$d_{av}$ (Å)
2	-2,42 (-2,42)	4,00 (4,00)	1,00 (1,00)	2,21 (2,21)
3	-3,05 (-3,06)	1,00 (1,00)	1,33 (1,33)	2,18 (2,18)
4	-3,65 (-3,66)	8,00 (8,00)	2,00 (2,00)	2,34 (2,34)
5	-3,87 (-3,91)	7,00 (7,00)	2,35 (2,35)	2,36 (2,36)
6	-4,23 (-4,26)	8,00 (8,00)	2,93 (2,93)	2,41 (2,41)
7	-4,34 (-4,38)	11,00 (11,00)	3,66 (3,66)	2,49 (2,49)

Fonte: o autor (2020).

concordam quase que integralmente, onde as diferenças se mostram apenas a partir da terceira casa decimal do comprimento médio de ligação, diferindo não mais que 0,1%. Para os tamanhos de  $n = 4$  e 6 átomos, podemos ainda comparar com o trabalho de Tayyem, Hamad e Paulus (2017), onde os mesmos obtiveram  $-3,71$  eV/átomo e  $-4,26$  eV/átomo para a energia de ligação por átomo, de onde nossos resultados tiveram uma diferença de 1,9% e 0,7%, respectivamente. Entretanto, para o tamanho de  $n = 3$  átomos, apesar de o resultado de ambos os trabalhos apresentarem a mesma geometria, o momento magnético difere em  $2\mu_B$ . Ao analisarmos ambas as estruturas, obtivemos que a estrutura com menor magnetismo ( $m_T = 1\mu_B$ ) se mostra mais compacta (um comprimento médio de ligação  $0,03$  Å menor) e  $0,19$  eV/átomo mais estável. Já para o tamanho de  $n = 5$  átomos, como discutido anteriormente, obtivemos uma nova estrutura ainda mais estável que a relatada em nossas referências.

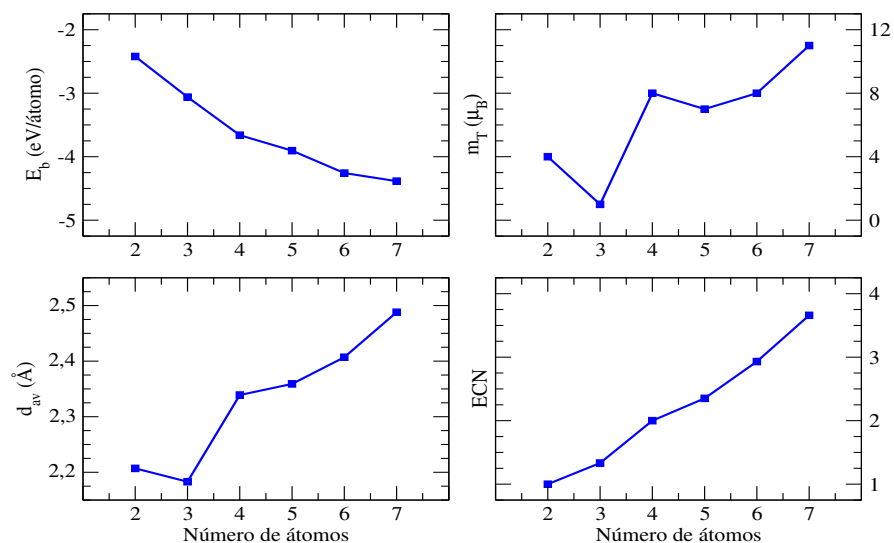
A figura 4.3 apresenta de forma gráfica as propriedades das estruturas mais estáveis de cada tamanho ao considerarmos as correções de van der Waals. Como pode ser visto na tabela 4.1, as diferenças decorrentes da inserção desta correção para nanopartículas deste elemento são muito

Figura 4.2 – Energia de ligação por átomo de todos os *nanoclusters* de  $Ir_n$  ( $n = 2 - 7$ ) obtidos em fase gasosa.



Fonte: o autor (2020).

Figura 4.3 – Propriedades das configurações de menor energia com correções de van der Waals: energia de ligação,  $E_b$ , momento magnético total,  $m_T$ , comprimento médio de ligação,  $d_{av}$ , e número de coordenação efetivo, ECN.



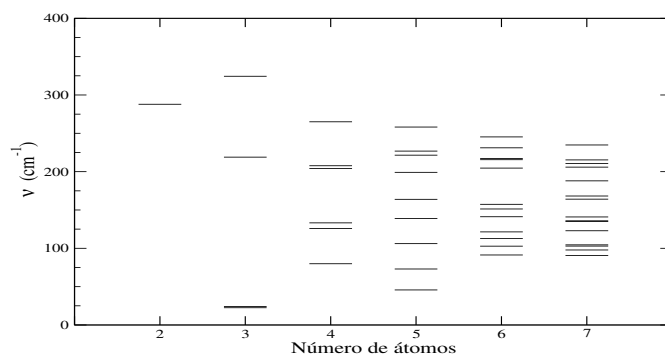
Fonte: o autor (2020).

pequenas. Deste modo, optamos por explicitar apenas os valores com a correção por se tratarem de cálculos mais precisos.

Através destes gráficos é possível ver que além da energia de ligação, para o irídio apenas o número de coordenação efetivo apresenta uma relação com o tamanho das nanopartículas, crescendo de 1,00 para Ir<sub>2</sub> até 3,66 para Ir<sub>7</sub>. Como a fase cristalina do irídio apresenta uma geometria cúbica de face centrada (KITTEL, 2006), espera-se que conforme aumentarmos o tamanho da nanopartícula até milhares de átomos, o número de coordenação efetivo desta cresça até 12,00 (Da Silva, 2011). Por outro lado, o comprimento médio de ligação não segue esta relação, pois apesar de aumentar de 2,18 Å para 2,49 Å (após cair de 2,21 Å) para os tamanhos de  $n = 3$  e 7 ( $n = 2$ ), respectivamente, em fase cristalina seu valor decai novamente para 2,21 Å (ZHANG *et al.*, 2008).

Para finalizar esta etapa, calculamos os modos vibracionais,  $\nu$ , das estruturas mais estáveis de cada tamanho. Esta análise serve como um processo de verificação da real possibilidade de

Figura 4.4 – Modos vibracionais das estruturas mais estáveis de Ir<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$ ).



Fonte: o autor (2020).



existência da estrutura, pois todos os modos vibracionais devem ser reais e positivos (caso contrário, o sistema obtido representa um ponto de sela da superfície de energia potencial, sendo impossível de se obter experimentalmente). Os resultados obtidos geraram a figura 4.4, de onde constatamos que todas as estruturas obtidas na figura 4.1 são verdadeiros mínimos locais, incluindo a nova geometria obtida para Ir<sub>5</sub>. Além disto, é possível notar que a distribuição dos valores de  $\nu$  e seus espaçamentos são particulares de cada tamanho e geometria, servindo como “impressão digital” das estruturas, o que permite uma comunicação entre simulações e experimentos. Alguns valores possuem espaçamentos muito pequenos e podem parecer sobrepostos no gráfico, assim, para mais informações (e maior precisão), ver apêndice A.3.

### 4.3 Adsorção de moléculas

Para iniciarmos a adsorção das moléculas de CO, NO e SO aos *nanoclusters*, primeiro analisamos as moléculas em fase gasosa calculando a energia de ligação, assim como comprimento da ligação e a frequência vibracional. Para a energia de ligação por átomo, obtivemos  $-5,76$  eV/átomo para CO,  $-3,65$  eV/átomo para NO e  $-3,07$  eV/átomo para SO. Já para o comprimento da ligação, foram obtidos  $1,14$  Å,  $1,17$  Å e  $1,50$  Å, enquanto para as frequências vibracionais temos  $2122,2$  cm<sup>-1</sup>,  $1918,4$  cm<sup>-1</sup> e  $1096,5$  cm<sup>-1</sup> para as moléculas de XO, onde X = C, N ou S, respectivamente.

Nossos resultados condizem fortemente com outros trabalhos simulacionais via DFT-PBE (DE AMORIM *et al.*, 2020), onde a maior diferença na energia de ligação é de 1,11% e de frequência vibracional é de 1,39%, ao passo que os comprimentos de ligação concordam integralmente. Por outro lado, ao compararmos com trabalhos experimentais (NIST, 2019; LUO, 2007; HUBER, 2013; BURRUS, 1958; BURRUS; GRAYBEAL, 1958), as maiores diferenças percentuais foram de 12,0% para a energia de ligação, 1,7% para o comprimento de ligação, e 3,7% para as frequências vibracionais.

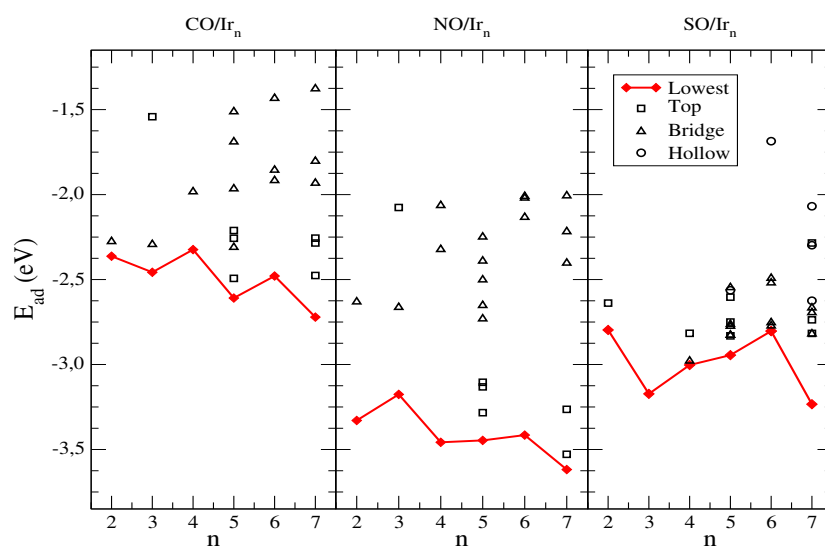
Novamente, vemos que as propriedades estruturais e vibracionais possuem grande concordância com os valores experimentais, porém a energia de ligação tende a resultar valores mais baixos, assim como relatado na seção 4.2 para as nanopartículas em fase gasosa. Além disto, Tayyem, Hamad e Paulus (2017) obtiveram uma frequência vibracional de  $2102,82$  cm<sup>-1</sup> para a molécula de CO através de simulações computacionais, de onde nossos resultados diferem 0,9%. Ainda, outro trabalho experimental (IRIKURA, 2007) apresenta os valores de  $2169,8$  cm<sup>-1</sup>,  $1904,1$  cm<sup>-1</sup> e  $1150,8$  cm<sup>-1</sup> para as frequências vibracionais das moléculas de CO, NO e SO, de onde as diferenças são de 2,2%, 0,8% e 4,7%, respectivamente.

Em seguida, foi adsorvido uma molécula ao *nanocluster* mais estável de cada tamanho testando todos os sítios de adsorção, incluindo os que possuem mesma coordenação mas não se equivalem, como discutido no capítulo 3. Como para Ir<sub>2</sub> os dois átomos são simétricos, há apenas duas possibilidades de adsorção: uma em sítio *top* e uma em *bridge*. Para Ir<sub>3</sub>, entretanto, temos dois átomos nas pontas e um no centro da estrutura linear, conseqüentemente, temos duas opções de adsorção em *top* e uma em *bridge*. Já para Ir<sub>4</sub>, em sua configuração quadrada planar, todos os átomos são equivalentes, de onde obtemos um sítio *top*, um *bridge* e um *hollow*. Por outro lado, para

$Ir_5$  há três átomos não equivalentes, o que permite três adsorções em *top*, quatro em *bridge* e duas em *hollow* não equivalentes, enquanto para  $Ir_6$  todos os átomos são simétricos, existindo apenas uma possibilidade de sítio *top*, duas em *bridge* e duas em *hollow*. Por último, para  $Ir_7$ , temos três átomos não equivalentes, permitindo três ligações em *top*, cinco em *bridge* e quatro em *hollow*.

A energia de adsorção de todos os sistemas são apresentados na figura 4.5, indicando também o sítio adsorvido e destacando os sistemas de menor energia (ou seja, os sítios preferenciais de adsorção). Para maiores informações sobre os demais sistemas, os apêndices A.4, A.5 e A.6 podem ser conferidos, onde são apresentadas as propriedades magnéticas e estruturais referentes às adsorções de CO, NO e SO, respectivamente.

Figura 4.5 – Energia de adsorção de todos sistemas testados (todos os sítios adsorvidos em todos os tamanhos).

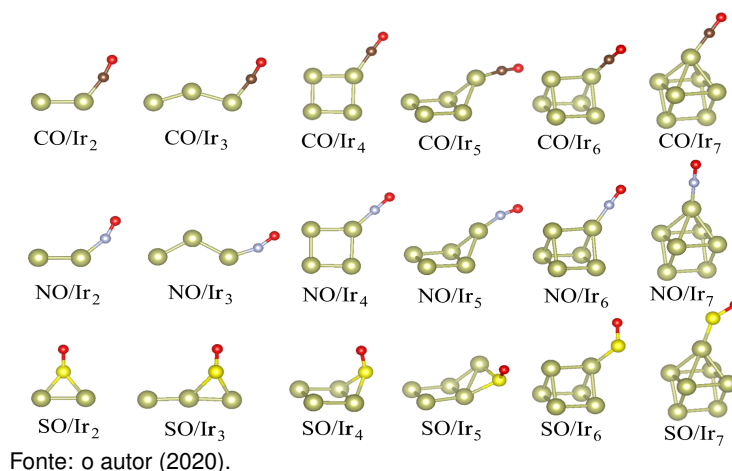


Fonte: o autor (2020).

É possível ver que a energia de adsorção, assim como a energia de ligação, depende fortemente do tamanho da nanopartícula. Além disso, possui também uma grande dependência com a composição do adsorvente, onde a molécula de NO se liga mais intensamente que SO e CO, sendo a última a que possui menor interação. A influência da composição do adsorbato pode ser presenciada ao compararmos nossos resultados com os de DE AMORIM *et al.* (2020), onde as mesmas moléculas foram adsorvidas em *nanoclusters* de níquel (Ni) e apresentam ligações mais intensas para SO ao invés de NO (CO continua possuindo as ligações mais fracas).

A geometria mais estável de cada tamanho após a adsorção pode ser visualizada na figura 4.6, onde vemos uma preferência pelo sítio *top* tanto para as moléculas de CO quanto para NO em todos os casos. Por outro lado, SO mantém esta preferência apenas para os tamanhos de 6 e 7 átomos, enquanto os demais apresentam uma preferência por uma adsorção em *bridge*. Ademais, é possível analisar que as moléculas de CO e NO mantêm suas ligações internas quase que no mesmo eixo da ligação que realizam com o *nanocluster*, possuindo apenas pequenas distorções que se mostram mais aparentes nos casos de  $NO/Ir_2$ ,  $NO/Ir_3$  e  $NO/Ir_5$ . Este padrão, entretanto, é quebrado para todos os casos de  $SO/Ir_n$ .

Figura 4.6 – Sítios preferenciais de adsorção de cada molécula para cada tamanho das nanopartículas.



A ligação em *top* para CO/Ir<sub>2</sub> discorda do trabalho de Tayyem, Hamad e Paulus (2017) (mas concorda na adsorção de CO/Ir<sub>4</sub>), onde é indicado que a adsorção deveria ocorrer em *bridge*. Isto provavelmente está correlacionado à pequena diferença energética entre os sítios *top* e *bridge*, pois ambas diferem em apenas 0,09 eV. Esta pequena diferença entre os dois sítios de adsorção também ocorre para CO/Ir<sub>3</sub> e SO/Ir<sub>6</sub>, que divergem apenas 0,16 eV e 0,03 eV, respectivamente, beirando uma degenerescência, e o oposto ocorre para SO/Ir<sub>2</sub> e SO/Ir<sub>5</sub> que, apesar de se mostrarem mais estáveis em *bridge*, as diferenças energéticas entre estes e seus respectivos sítios *top* mais estáveis são de apenas 0,16 eV e 0,11 eV, respectivamente. Ou seja, com pouca energia é possível que a molécula alterne o modo que se liga às nanopartículas.

As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram as energias de adsorção, momento magnético, comprimento médio das ligações e o número de coordenação efetivo dos *nanoclusters* mais estáveis ao adsorver

Figura 4.7 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de CO/Ir<sub>n</sub> com correções vdW.

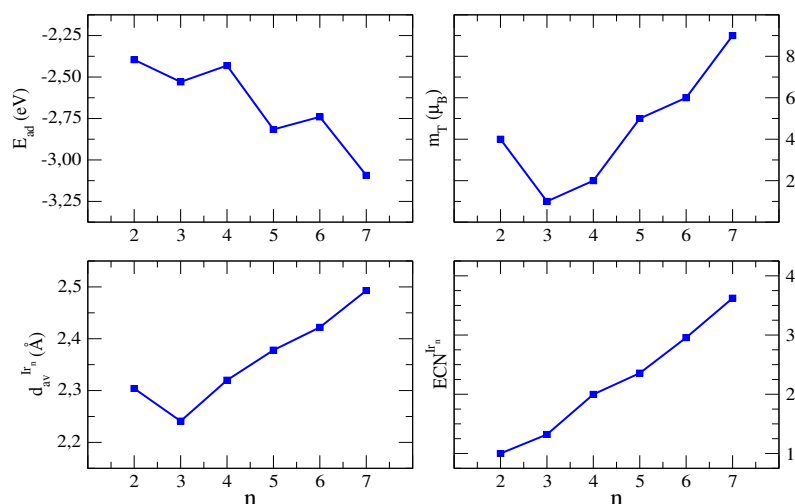
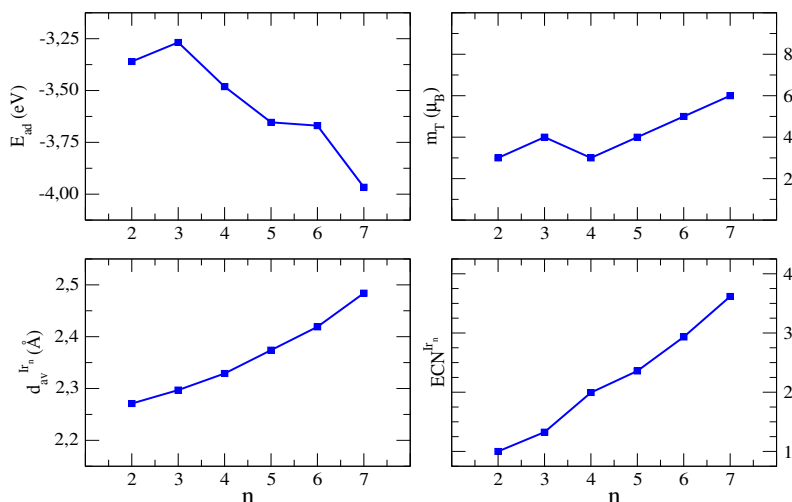


Figura 4.8 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de  $\text{NO}/\text{Ir}_n$  com correções vdW.



Fonte: o autor (2020).

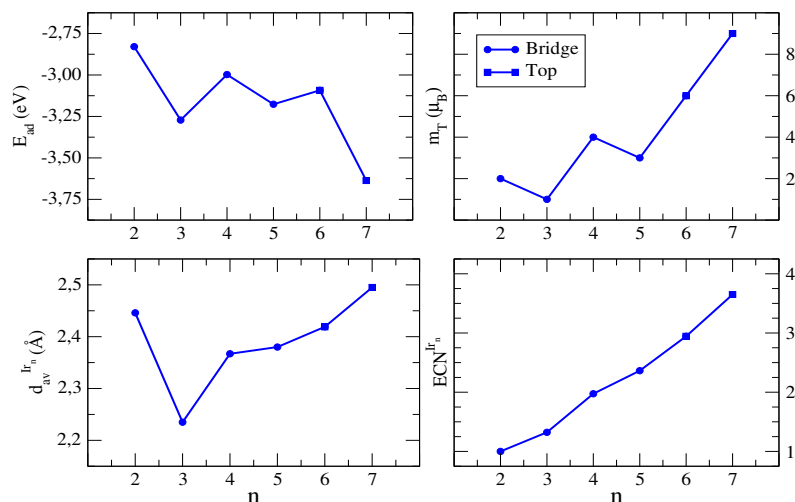
uma molécula de CO, NO e SO ( $\text{CO}/\text{Ir}_n$ ,  $\text{NO}/\text{Ir}_n$  e  $\text{SO}/\text{Ir}_n$  com  $n = 2 - 7$ ), respectivamente, ao considerar as correções de van der Waals. A inserção desta correção não gera grandes alterações nas propriedades estruturais dos sistemas estudados (com exceção de  $\text{SO}/\text{Ir}_5$ , onde o comprimento médio das ligações realizadas entre a molécula e o *cluster* aumenta  $0,06 \text{ \AA}$ ), por isto, não há necessidade de explicitação destes valores sem a mesma. Para maiores informações, os apêndices A.4, A.5 e A.6 apresentam todos os valores calculados, incluindo o comprimento de ligação da molécula, e desta com a nanopartícula, tanto para os sistemas mais estáveis quanto os de maior energia.

Em contrapartida, a energia de adsorção sofre grandes influências destas correções. Ao compararmos as figuras 4.7, 4.8 e 4.9 com a figura 4.5, vemos que o mesmo padrão de comportamento das curvas é apresentado, porém com um acréscimo de energia que se mostra mais presente conforme o aumento do tamanho da nanopartícula, chegando até  $0,40 \text{ eV}$  de diferença para o caso de  $\text{SO}/\text{Ir}_7$ .

Comparando  $E_{\text{ad}}$  com  $E_{\text{b}}$ , nota-se que, diferentemente da energia de ligação, a energia de adsorção não necessariamente aumenta conforme aumentamos o tamanho do *nanocluster*. Por exemplo, ao aumentarmos  $n$  de 3 para 4 e de 5 para 6 em  $\text{CO}/\text{Ir}_n$ , o módulo da energia de adsorção decai em  $0,10 \text{ eV}$  e  $0,08 \text{ eV}$ , respectivamente. Da mesma maneira, para os mesmos tamanhos em  $\text{SO}/\text{Ir}_n$  as diferenças são de  $0,27 \text{ eV}$  e  $0,09 \text{ eV}$ . Para a adsorção de NO, entretanto, o único decréscimo de energia se dá ao aumentarmos  $n$  de 2 para 3, decaindo  $0,09 \text{ eV}$ . Já ao aumentarmos de 5 para 6 átomos a energia não sofre este decréscimo (em módulo), porém o aumento é muito pequeno, beirando a nulidade ( $0,02 \text{ eV}$ ).

Vemos também que o momento magnético sofre grandes alterações com a adsorção. Comparando com a nanopartícula em fase gasosa (figura 4.3) observa-se que geralmente há uma queda em seu valor, com exceção dos tamanhos de  $n = 2$  átomos, onde a adsorção de CO não gera alterações, e  $n = 3$  átomos, onde as adsorções de CO e SO mantêm o mesmo valor, enquanto a de NO aumenta

Figura 4.9 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais das estruturas mais estáveis de  $\text{SO}/\text{Ir}_n$  com correções vdW.



Fonte: o autor (2020).

de  $m_T = 1 \mu_B$  para  $4 \mu_B$ . Isto ocorre devido à ocupação dos sítios reativos e, levando em conta a correlação entre o momento magnético local com a coordenação local, a redução observada em  $m_T$  passa a ser uma consequência da redução do momento magnético local devido à nova interação.

Ainda, é possível analisar que o magnetismo das estruturas tende a crescer conforme o tamanho, havendo apenas uma queda nas adsorções de CO e NO ao passarem pelos tamanhos de 3 e 4 átomos, respectivamente, enquanto SO mantém as duas quedas presenciadas para os *nanoclusters* em fase gasosa, nos tamanhos de 3 e 5 átomos. Após estas quedas, há um crescimento linear para os casos de  $\text{NO}/\text{Ir}_n$  ( $n = 4 - 7$ ) e  $\text{SO}/\text{Ir}_n$  ( $n = 3 - 4$  e  $5 - 7$ ) com um aumento de  $1 \mu_B$  e  $3 \mu_B$ , respectivamente, enquanto  $\text{CO}/\text{Ir}_n$  ( $n = 3 - 7$ ) cresce seus valores oscilando entre  $2 \mp 1 \mu_B$ .

Analisando  $d_{av}^{Ir_n}$ , é possível ver que para os tamanhos de 2 e 3 átomos as estruturas sofrem grandes alterações devido à nova interação, expandindo o comprimento de suas ligações. Esta influência, entretanto, decai com o tamanho, chegando a comprimir  $0,02 \text{ \AA}$  e  $0,01 \text{ \AA}$  para as adsorções de CO e NO sobre  $\text{Ir}_4$ , e expandir em apenas  $0,03 \text{ \AA}$  para a adsorção de SO sobre a mesma estrutura, o que é uma influência extremamente pequena se comparada com a expansão de  $0,24 \text{ \AA}$  presenciado na adsorção de  $\text{SO}/\text{Ir}_2$ . Para tamanhos maiores ( $n = 5 - 7$ ), as influências estruturais nos *clusters* são tão pequenas que não passam de  $0,02 \text{ \AA}$ . Isto pode ser explicado pela estabilização que a nanopartícula vai adquirindo conforme seu tamanho aumenta devido às ligações internas que a estrutura passa a possuir.

Além disto, a queda no valor de  $d_{av}^{Ir_n}$  presenciada ao compararmos  $\text{Ir}_2$  com  $\text{Ir}_3$  em fase gasosa se mantém para as adsorções de CO e SO, mas não é obtida para NO, que apresenta um crescimento linear de  $0,03 \text{ \AA}$  entre  $n = 2 - 4$ . Apesar das (grandes ou pequenas) alterações no valor do comprimento médio das ligações, ECN se mantém estável com as adsorções. Isto porque não há rearranjo dinâmico dos átomos que levariam a alterações nas quantidades de vizinhos de cada um. Estas expansões (ou compressões) das ligações influenciam apenas no peso atribuído à elas ao realizarmos os cálculos do número de coordenação efetivo, alterando não mais que  $0,04$  de seu

valor.

A tabela 4.2 apresenta as frequências vibracionais obtidas para as moléculas de CO, NO e SO em fase gasosa (já discutida anteriormente) e ao adsorver sobre os *nanoclusters* de irídio. As alterações (aumento ou decréscimo) percentuais decorrentes da adsorção são mostrados ao lado, entre parênteses. Por tomarem como base comparativa as moléculas em fase gasosa,  $n = 0$  não apresenta (nem possui) estes valores.

Tabela 4.2 – Frequências vibracionais, em  $\text{cm}^{-1}$ , das moléculas de CO, NO e SO ao adsorver nos sítios mais estáveis dos *clusters* de  $\text{Ir}_n$  ( $n = 2 - 7$ ). Ao lado, entre parênteses, são apresentadas as mudanças percentuais relativas às moléculas em fase gasosa ( $n = 0$ ).

$n$	CO	NO	SO
0	2122,2	1918,4	1096,5
2	1968,9 (-7,22%)	1804,4 (-5,94%)	1100,6 (0,37%)
3	1978,3 (-6,50%)	1814,3 (-5,43%)	1080,4 (-1,47%)
4	1965,6 (-7,38%)	1795,7 (-6,40%)	1105,5 (0,82%)
5	1962,6 (-7,52%)	1817,3 (-5,27%)	1058,2 (-3,49%)
6	1957,4 (-7,77%)	1794,4 (-6,46%)	1038,9 (-5,25%)
7	1953,2 (-7,96%)	1808,5 (-5,73%)	1097,5 (0,09%)

Fonte: o autor (2020).

Ao analisar as alterações na frequência vibracional da molécula após as adsorções, vemos que para quase todos os casos o valor diminui, o que indica um enfraquecimento da ligação entre os átomos que a compõem (ligação X-O, com X = C, N ou S). Isto é reforçado pela expansão que observamos no comprimento de ligação das moléculas, que ocorrem para todos os casos de CO/ $\text{Ir}_n$  e NO/ $\text{Ir}_n$  ( $n = 2 - 7$ ) expandindo entre 0,02 – 0,04 Å. Já os sistemas de SO/ $\text{Ir}_n$  com  $n = 2,4,7$  apresentam um aumento no valor da frequência vibracional da molécula, o que, juntamente com os encurtamentos de 0,02 Å, 0,02 Å e 0,01 Å dos comprimentos de ligação, respectivamente, indicam um fortalecimento da ligação que a compõe.

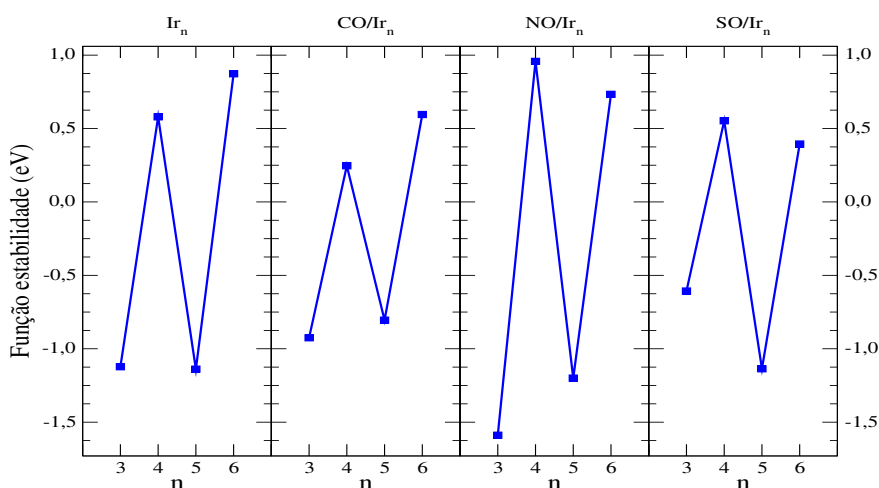
#### 4.4 Efeitos de ambiente

Combinando os conhecimentos adquiridos para os *nanoclusters* desprotegidos (em fase gasosa) e adsorvidos, o objetivo, agora, passa a ser identificar e averiguar possíveis influências do ambiente em que as nanopartículas estarão envoltas, adsorvendo uma molécula por átomo que as compõem, para cada molécula testada acima. Em outras palavras, agora a adsorção será de  $n\text{XO}/\text{Ir}_n$ , onde X = C, N ou S. Para analisar possíveis inversões de estabilidade devido a efeitos de ambiente, como as que ocorrem para tetrairídio ao interagir com ambientes ricos em moléculas de CO (PIOTROWSKI *et al.*, 2018), necessitamos de diversas estruturas para cada tamanho estudado. Portanto, primeiro foi analisado quais tamanhos se mostram mais estáveis através de critérios energéticos e eletrônicos, permitindo uma filtragem prévia do conjunto a ser analisado.

Os critérios energéticos se baseiam na função estabilidade. Vale notar, entretanto, que através da eq. 2.38 não é possível obter os valores para  $Ir_2$  e  $Ir_7$ , pois não temos os dados referentes à  $n = 1$  e  $8$  (apesar de termos os dados para um átomo livre de irídio, isto não é, de fato, uma estrutura, então não pode ser utilizado neste cálculo). Porém, como é relatado por Tayyem, Hamad e Paulus (2017), *clusters* pequenos de irídio possuem uma preferência energética para tamanhos pares, logo, mesmo não possuindo o valor exato para comparação, podemos assumir que o tamanho de 7 átomos não será o caso mais estável dentre os aqui estudados, assim como afirmado pelo trabalho de Chaves, Piotrowski e Da Silva (2017).

Como análise adicional, calculamos também a função estabilidade (equação 2.38 com  $m = 1$ ) para as estruturas adsorvidas, isto é,  $CO/Ir_n$ ,  $NO/Ir_n$  e  $SO/Ir_n$  para  $n = 3 - 6$ . Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.10, onde é possível analisar dois picos de estabilidade em  $n = 4$  e  $6$ , o que condiz com as referências já citadas (TAYYEM; HAMAD; PAULUS, 2017; CHAVES; PIOTROWSKI; Da Silva, 2017). Nestes gráficos vemos ainda que, apesar da molécula adsorvida alterar o valor absoluto da estabilidade relativa, chegando até a inverter qual  $n$  apresenta o maior valor nos casos de NO e SO, os picos de estabilidade se mantêm para os mesmos tamanhos. Portanto, trabalharemos com os tamanhos  $n = 4$  e  $n = 6$  selecionando as  $n$  estruturas mais estáveis (isto é, 4 estruturas de  $Ir_4$  e 6 de  $Ir_6$ ) que possuam grandes diferenças geométricas, sendo o suficiente para representar grande variedade estrutural, permitindo estudar inversões de estabilidades energéticas dos *nanoclusters* ao interagirem com os ambientes químicos propostos.

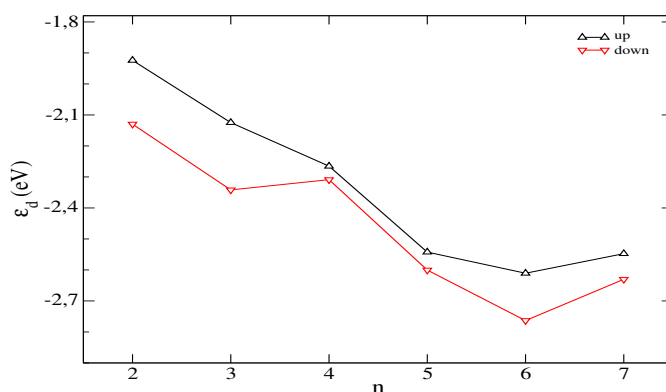
Figura 4.10 – Estabilidade relativa entre os tamanhos de  $Ir_n$  *bare* e para os casos adsorvidos ( $CO/Ir_n$ ,  $NO/Ir_n$  e  $SO/Ir_n$ ) para  $n = 3 - 6$ .



Fonte: o autor (2020).

Por outro lado, os critérios eletrônicos se baseiam no centro de gravidade dos estados— $d$  ocupados,  $\epsilon_d$ , derivado do modelo de bandas— $d$  (HAMMER; NØRSKOV, 2000), que fornece a distância energética em relação ao nível de Fermi, proporcionando a magnitude da energia de adsorção de um adsorbato à nanopartícula (NØRSKOV *et al.*, 2009; BARALDI *et al.*, 2011). Ou seja, quanto mais próximo à energia de Fermi ( $\epsilon_d = 0,0\text{eV}$ ), melhor o desempenho do sistema para realizar adsorções moleculares. Os resultados obtidos para  $\epsilon_d$  em função do número de átomos  $n$

Figura 4.11 – Centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados,  $\varepsilon_d$ , para as nanopartículas de  $\text{Ir}_n$  ( $n = 2 - 7$ ).

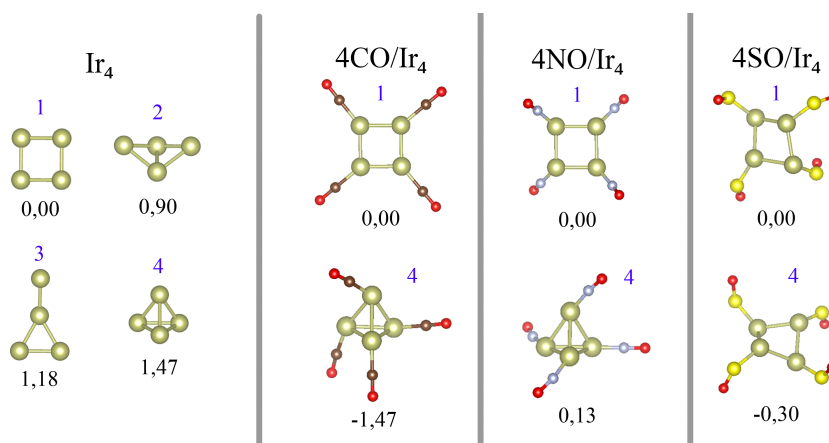


Fonte: o autor (2020).

que compõem as nanopartículas são apresentados na figura 4.11, onde é possível ver que pequenos *clusters* de irídio são ótimos candidatos para aplicações em catálise, pois os valores variam numa faixa de  $-2,76\text{ eV}$  a  $-1,92\text{ eV}$ , que se mostra dentro da chamada “zona de Goldilock” (SILVEARV *et al.*, 2015; PERAÇA *et al.*, 2020). Este intervalo de energia permite que a interação ocorra forte o suficiente para proporcionar uma reação química, mas fraca o suficiente para permitir uma posterior dissociação (evitando um envenenamento), em acordo com o princípio de Sabatier para catálise heterogênea (MEDFORD *et al.*, 2015).

As estruturas selecionadas são apresentadas nas figuras 4.12 e 4.13 à esquerda. Acima de cada uma é apresentado a ordem de estabilidade em fase gasosa, enquanto abaixo de cada uma é apresentado a energia relativa (obtida via DFT-PBE+D3) em comparação com a configuração 1. À direita das imagens são apresentadas comparações entre as configurações 1 (mais estável em

Figura 4.12 – Estruturas de  $\text{Ir}_4$  em fase gasosa (*bare*) selecionadas para estudar efeitos de ambiente. Ao lado, são apresentados os casos de interesse ao adsorver as 4 moléculas de CO, NO e SO, respectivamente. Abaixo de cada estrutura é mostrado a energia relativa (em eV) em comparação com a configuração 1 do respectivo ambiente (vácuo ou  $4\text{XO}$ , onde  $\text{X} = \text{C}, \text{N}$  ou  $\text{S}$ ).



Fonte: o autor (2020).

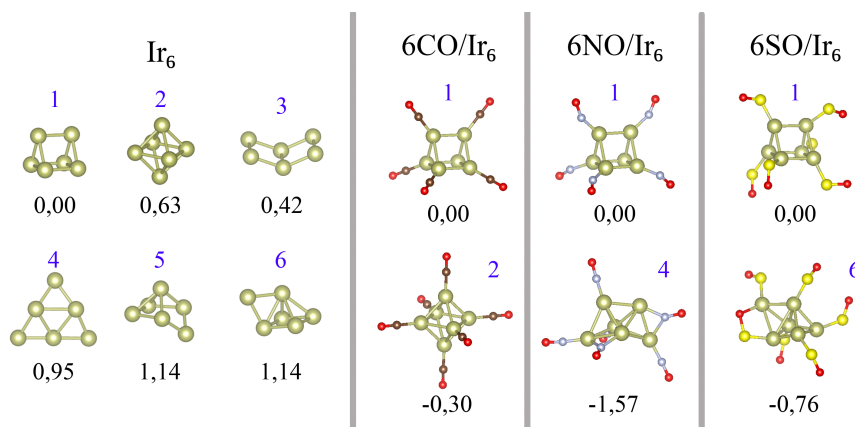


fase gasosa) adsorvidas com as mais estáveis após a interação com os ambientes (com exceção apenas de  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$ , onde não ocorre esta inversão energética). Lembramos que correções de van der Waals não geram grandes alterações para o irídio, no entanto, ao longo do texto optamos por apresentar os resultados dos cálculos que consideram estas correções. Para maiores detalhes tanto destes sistemas quanto dos demais estudados, ver apêndice A.7. Ainda, a tabela 4.3 apresenta os dados energéticos, estruturais e magnéticos destes sistemas. Separando as energias de ligação e adsorção nas energias de interação (entre os *nanoclusters* e as moléculas) e relativas de distorção (estruturais das nanopartículas e das moléculas) é possível obter maiores detalhes em relação às ligações realizadas.

Analisando primeiro os casos de  $n = 4$  (figura 4.12), vemos que tanto a adsorção de CO quanto de SO acabam por inverter a estabilidade relativa para a configuração 4, que se mostrava a menos estável em fase gasosa, por  $-1,47\text{ eV}$  e  $-0,30\text{ eV}$ , respectivamente. Estes resultados vão de encontro com nossas referências (STEVANOVIĆ; ŠLJIVANCANIN; BALDERESCHI, 2010; TAYYEM; HAMAD; PAULUS, 2017; PIOTROWSKI *et al.*, 2018), onde  $\text{Ir}_4$  se mostra mais estável numa configuração quadrado planar em fase gasosa, mas possui sua geometria alterada para um tetraedro ao interagir com ambientes ricos em moléculas de CO. Esta inversão de estabilidade, entretanto, não ocorre para  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$ , que apesar da pequena diferença energética ( $0,13\text{ eV}$ ), mantém maior estabilidade na configuração quadrada (planar). De qualquer modo, optamos por destacar esta estrutura para observar por que isto não ocorre para esta molécula, o que será discutido mais adiante.

Para  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$  destacam-se as alterações estruturais que estas interações geram nas nanopartículas, distorcendo o quadrado planar da configuração 1 para um aspecto tridimensional, e abrindo a configuração 4 em outro quadrado distorcido. Isto acaba por aumentar (reduzir) o número de coordenação efetivo (ECN) da configuração 1 (4) de 2,00 (3,00) para 2,17 (2,04), e o comprimento médio de ligação da nanopartícula ( $d_{av}$ ) de 2,34 Å (2,46 Å) para 2,47 Å (2,45 Å), correspondendo a

Figura 4.13 – Estruturas de  $\text{Ir}_6$  em fase gasosa (*bare*) selecionadas para estudar efeitos de ambiente. Ao lado, são apresentados os casos de interesse ao adsorver as 6 moléculas de CO, NO e SO, respectivamente. Abaixo de cada estrutura é mostrado a energia relativa (em eV) em comparação com a configuração 1 do respectivo ambiente (vácuo ou  $6\text{XO}$ , onde X = C, N ou S).



Fonte: o autor (2020).

Tabela 4.3 – Propriedades dos *nanoclusters* protegidos de Ir<sub>4</sub> e Ir<sub>6</sub>: energia relativa total,  $\Delta E_{\text{tot}}$  (eV), energia de ligação,  $E_{\text{b}}$  (eV por átomo), energia de adsorção,  $E_{\text{ad}}$  (eV por átomo), energia de interação,  $E_{\text{int}}$  (eV por molécula), energia relativa de distorção das nanopartículas de Ir<sub>n</sub>,  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$  (eV por átomo), energia relativa de distorção das moléculas,  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$  (eV por molécula), comprimento médio de ligação  $d_{\text{ad}}$  (Å), número de coordenação efeito, ECN, comprimento de ligação interno das moléculas,  $d^{\text{X-O}}$  (Å), comprimento médio da ligação entre as moléculas e os *clusters*,  $d_{\text{av}}^{\text{X-Ir}}$  (Å), e o momento magnético total,  $m_{\text{T}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ ).

	conf.	$\Delta E_{\text{tot}}$	$E_{\text{b}}$	$E_{\text{b}}^{\text{XO}}$	$E_{\text{b}}^{\text{Ir}_n}$	$E_{\text{ad}}$	$E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$	$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$	$d_{\text{av}}$	ECN	$d^{\text{X-O}}$	$d_{\text{av}}^{\text{X-Ir}}$	$m_{\text{T}}$
4CO/Ir <sub>4</sub>	1	0,00	-5,85	-5,76	-3,66	-2,37	-2,48	0,08	0,02	2,37	2,00	1,16	1,89	0,00
	4	-1,47	-5,97	-5,76	-3,29	-3,11	-3,21	0,07	0,03	2,54	2,99	1,17	1,84	0,00
4NO/Ir <sub>4</sub>	1	0,00	-4,80	-3,64	-3,66	-3,50	-3,65	0,14	0,01	2,41	2,00	1,19	1,76	0,00
	4	0,13	-4,79	-3,64	-3,29	-3,83	-3,96	0,12	0,01	2,56	2,97	1,18	1,76	0,00
4SO/Ir <sub>4</sub>	1	0,00	-4,24	-3,07	-3,66	-2,91	-3,24	0,33	-0,01	2,47	2,17	1,48	2,07	0,00
	4	-0,30	-4,26	-3,07	-3,29	-3,36	-3,32	-0,03	-0,01	2,45	2,04	1,48	2,08	2,00
6CO/Ir <sub>6</sub>	1	0,00	-6,10	-5,76	-4,26	-2,55	-2,64	0,07	0,03	2,48	2,93	1,17	1,86	2,00
	2	-0,30	-6,12	-5,76	-4,13	-2,70	-2,82	0,10	0,03	2,57	4,00	1,17	1,86	2,00
6NO/Ir <sub>6</sub>	1	0,00	-4,87	-3,64	-4,26	-3,11	-3,20	0,08	0,01	2,48	2,84	1,19	1,81	0,00
	4	-1,57	-4,95	-3,64	-4,06	-3,53	-3,68	0,24	-0,09	2,61	3,90	1,19	1,85	0,00
6SO/Ir <sub>6</sub>	1	0,00	-4,44	-3,07	-4,26	-2,93	-3,04	0,12	-0,01	2,49	2,96	1,49	2,11	0,00
	6	-0,76	-4,48	-3,07	-4,02	-3,25	-3,51	0,21	0,05	2,57	3,46	1,51	2,09	0,00

Fonte: o autor (2020).

uma alteração de 5,56% (-0,45%). Comparando com as expansões de 1,28% (3,25%) e 2,99% (4,07%) para 4CO/Ir<sub>4</sub> e 4NO/Ir<sub>4</sub> na configuração 1 (4), respectivamente, vemos que, de fato, SO é a molécula que gera maiores alterações estruturais.

Observando os casos de  $n = 6$  (figura 4.13) a inversão de estabilidade ocorre para todas as moléculas, cada uma alternando para uma geometria diferente: 6CO/Ir<sub>6</sub> mostra maior estabilidade na configuração 2 (por -0,30 eV), 6NO/Ir<sub>6</sub> na configuração 4 (por -1,57 eV) e 6SO/Ir<sub>6</sub> na configuração 6 (por -0,76 eV). Aqui é possível observar uma relação com as energias de adsorção no caso de apenas uma molécula adsorvida, onde as moléculas de NO apresentam uma interação mais intensa que as demais, enquanto  $n$ CO apresentam as menos intensas.

Ainda sobre a energia de adsorção, comparando a adsorção de apenas uma molécula com os casos de ambientes químicos das configurações 1 (pois foram as únicas configurações estudadas na seção 4.3), é possível notar uma queda (em módulo) nos valores de  $E_{\text{ad}}$ : para CO adsorvido sobre Ir<sub>4</sub> (Ir<sub>6</sub>), temos uma queda de -2,43 eV (-2,74 eV) para -2,37 eV (-2,55 eV); para NO sobre Ir<sub>4</sub> (Ir<sub>6</sub>), há uma queda de -3,57 eV (3,67 eV) para -3,50 eV (-3,11 eV); e para SO sobre Ir<sub>4</sub> (Ir<sub>6</sub>), a queda é de -3,17 eV (-3,09 eV) para -2,91 eV (-2,93 eV). Isto ocorre devido à ocupação dos sítios reativos das nanopartículas, levando ao surgimento de um efeito estérico. Ressaltamos que, apesar de 4NO/Ir<sub>4</sub> não inverter a estabilidade relativa entre as configurações, esta ainda possui uma energia de adsorção maior que as demais moléculas. Portanto,  $E_{\text{ad}}$  não é uma análise suficiente para entender este mecanismo de inversão.

Tanto para as adsorções de 6CO quanto de 6NO na configuração 1,  $d_{\text{av}}$  se expande de 2,41 Å para 2,48 Å (equivalendo a um aumento de 2,90%), não divergindo muito das adsorções de 6SO, que expandem para 2,49 Å (aumento de 3,32%). Por outro lado, 6CO/Ir<sub>6</sub>, 6NO/Ir<sub>6</sub> e 6SO/Ir<sub>6</sub> sobre as configurações 2, 4 e 6 geram aumentos de 1,58% (de 2,53 Å para 2,57 Å), 9,21% (de 2,39 Å para 2,61 Å) e 4,90% (de 2,45 Å para 2,57 Å), respectivamente. Este grande aumento do comprimento

médio de ligação que ocorre na nanopartícula 4 ao adsorver as moléculas de NO, acompanhado pelo grande aumento do ECN de 2,85 para 3,90, pode ser explicado pela grande alteração geométrica do *cluster*, como pode ser visto na figura 4.13, que passa de uma estrutura aberta para uma fechada.

O comprimento das ligações internas das moléculas ( $d^{X-O}$ ) quase não se altera ao compararmos com os resultados obtidos na seção 4.3, obtendo variações máximas de  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ . Já para o comprimento médio das ligações realizadas entre as moléculas e os *nanoclusters* ( $d_{\text{av}}^{X-\text{Ir}}$ ), temos que  $6\text{NO}/\text{Ir}_6$  nas configurações 1 e 4 aumentam  $0,06 \text{ \AA}$  e  $0,10 \text{ \AA}$ , enquanto  $4\text{CO}/\text{Ir}_4$  na configuração 4 e  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$  nas configurações 1 e 4 diminuem  $0,04 \text{ \AA}$ ,  $0,12 \text{ \AA}$  e  $0,11 \text{ \AA}$ , respectivamente, dos valores observados anteriormente (as demais estruturas não alteram mais que  $0,02 \text{ \AA}$ ). Estas alterações devem estar correlacionadas com as distorções estruturais envolvidas nas adsorções de NO e SO dos sistemas apontados. Por outro lado, CO não distorce a geometria da nanopartícula, mas comparamos a adsorção sobre uma estrutura aberta (1) com uma fechada (4) e, portanto, deve haver alguma repulsão dos sítios reativos que se encontram ocupados no segundo caso, levando a um efeito estérico dos átomos do *cluster* com os de carbono. Neste contexto, a não ocorrência deste decréscimo na adsorção de NO sobre tal configuração poderia ser explicada pela maior reatividade desta molécula com o elemento de irídio.

Vale notar ainda que, como observado no caso da adsorção de apenas uma molécula, tanto nos casos de  $n = 4$  quanto  $n = 6$ , as moléculas de CO tendem a manter suas ligações internas alinhadas com os *nanoclusters*, enquanto NO sofre pequenas curvaturas e SO sofre grandes angulações, chegando a se ligar também pelo átomo de oxigênio no caso de  $6\text{SO}/\text{Ir}_6$ , o que não ocorre para nenhum outro caso. Outra relação que ocorre com os casos de adsorção de uma única molécula é a queda dos valores de momento magnético, onde a maioria dos sistemas tornam-se não-magnéticos, com exceção apenas de  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$  na configuração 4, e  $6\text{CO}/\text{Ir}_6$  nas duas configurações, onde apresentam  $m_T = 2 \mu_B$ , ou seja, beiram a nulidade.

Como discutido no capítulo 2, a energia de ligação ( $E_b$ ) e a energia de adsorção ( $E_{\text{ad}}$ ) podem ser decompostas nas energias envolvidas diretamente nas interações entre as partes, isto é, energia de interação entre a nanopartícula e as moléculas,  $E_{\text{int}}$ , e nas energias relativas de distorção, tanto da nanopartícula,  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$ , quanto da molécula,  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$ , ou seja, nas energias demandadas para distorcer as partes de suas posições em fase gasosa para as posições que adquirem após a adsorção. Portanto,  $E_{\text{int}}$  atua de modo a estabilizar os sistemas, enquanto as energias relativas de distorção atuam de modo a desestabilizá-los, haja visto que representam o quanto as estruturas foram retiradas (energeticamente) de seu ponto de equilíbrio.

Analisando a tabela 4.3, vemos que as energias relativas de distorção tendem a ser positivas, com exceção apenas de cinco valores relacionados a sistemas onde houveram grandes alterações de geometria das nanopartículas (exceto  $6\text{SO}/\text{Ir}_6$ , que obteve valor negativo para  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$  mas a geometria se manteve a mesma, o que pode estar correlacionado com a instabilidade da molécula). Ainda, vemos que a contribuição de  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$  é consideravelmente menor que a de  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$ , o que pode ser explicado ao se comparar o tamanho de cada estrutura e a quantidade de ligações internas. Já a energia de interação segue uma tendência similar à energia de adsorção, visto que ambas diferem apenas pelos fatores das energias relativas de distorção, e apresenta valores maiores para

as estruturas protegidas mais estáveis (exceto 4NO/Ir<sub>4</sub>, que possui maior  $E_{\text{int}}$  na configuração 4, mas é mais estável na configuração 1). Isto porque, sendo estas estruturas menos estáveis em fase gasosa, elas se apresentam mais aptas a realizarem novas interações com agentes externos.

Ao observarmos a energia de ligação das moléculas para duas configurações protegidas pela mesma molécula, vemos que  $E_{\text{b}}^{\text{XO}}$  independe do substrato. Consequentemente, para que ocorra uma inversão de estabilidade, a combinação entre  $E_{\text{int}}$ ,  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$  e  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$  deve ser grande o suficiente para sobrepor a diferença entre  $E_{\text{b}}^{\text{Ir}_n}$  das respectivas configurações em fase gasosa. Para a maioria dos casos, isto se dá através de altos valores da energia de interação e baixos valores das energias relativas de distorção. Entretanto, dois sistemas fogem deste padrão: a inversão de estabilidade de 4SO/Ir<sub>4</sub> se dá, predominantemente, devido ao alto valor de  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$  na configuração 1 (que chega a ser maior que o da configuração 4 de 6NO/Ir<sub>6</sub>, onde há uma drástica alteração da geometria da nanopartícula) e ao baixo valor na configuração 4, que chega a ser negativo; enquanto 4NO/Ir<sub>4</sub> não chega a resultar inversão de estabilidade, pois a combinação das três energias não sobrepõem a diferença energética das estruturas em fase gasosa.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos cálculos DFT-PBE e DFT-PBE+D3 para estudar nanopartículas de 2 a 7 átomos de irídio, buscando quais geometrias se mostram mais estáveis para cada tamanho. Adsorvendo moléculas de CO, NO e SO (que são altamente poluentes ao meio ambiente e nocivas ao ser humano), investigamos quais sítios se mostram preferenciais para a adsorção de cada uma para, em seguida, realizar a adsorção de uma molécula por átomo que compõe as nanopartículas dos tamanhos mais estáveis, simulando a inserção destas em ambientes químicos repletos de tais moléculas, averiguando os efeitos de tais interações e possíveis inversões de estabilidade ao passarmos da fase gasosa para o estado protegido.

Para isto, primeiro foram montadas diversas estruturas para cada tamanho (abrangendo uma grande diversidade geométrica) através de cálculos clássicos para, logo em seguida, serem otimizadas por meio de cálculos quânticos, possibilitando análises energéticas e estruturais, de onde obtivemos a estabilidade relativa dentre elas e o padrão de crescimento destes *nanoclusters*, que optam por geometrias de baixa coordenação nos tamanhos estudados. O aumento na energia de ligação conforme acrescentamos mais átomos ao sistema para os casos desprotegidos (*bare*) é acompanhado por um aumento da coordenação e no comprimento médio das ligações das estruturas, enquanto ao compararmos diversas estruturas de um mesmo tamanho este aumento das duas grandezas se correlacionam devido ao compartilhamento da mesma quantidade de elétrons numa quantidade maior de ligações, enfraquecendo a intensidade de cada uma.

As adsorções de uma molécula de XO (onde X = C, N ou S) foram realizadas sobre as estruturas mais estáveis de  $Ir_n$  de cada tamanho, enquanto a cobertura dos *nanoclusters* pelas  $n$ XO moléculas foram realizadas sobre as  $n$  estruturas mais estáveis (desconsiderando os casos geometricamente similares) dos tamanhos selecionados via critérios energéticos (função estabilidade), onde  $n = 4$  e  $6$  se mostraram os casos mais estáveis, gerando quatro sistemas protegidos de  $4XO/Ir_4$  e seis de  $6XO/Ir_6$  para cada molécula. Para a adsorção de apenas uma molécula, obtivemos uma preferência pela ligação em sítio *top* (*onelfold*), com algumas exceções para  $SO/Ir_n$ , onde as interações ocorreram via sítio *bridge* (*twofold*). Ainda, estas interações se dão mais fortemente para  $NO/Ir_n$  e mais fracamente para  $CO/Ir_n$ , e possuem suas intensidades reduzidas quando aumentamos a quantidade de adsorbatos.

Enquanto em fase gasosa algumas nanopartículas podem apresentar alto magnetismo (não observado no irídio em fase cristalina), ao realizar a interação com as moléculas, a ocupação dos sítios dos átomos do *cluster* leva a um decréscimo no momento magnético local e, conseqüentemente, no momento magnético total, levando ao desaparecimento (ou quase, em alguns poucos casos) deste caráter magnético das estruturas ao envolvê-las completamente com moléculas. Já as mudanças estruturais se restringem a expansões (ou contrações, em alguns poucos casos) no comprimento médio das ligações internas dos *nanoclusters* ao adsorver apenas uma molécula, não sendo o suficiente para alterar a geometria, o que não gera grandes alterações no número de coordenação efetivo. Por outro lado, ao inseri-las em ambientes químicos, todos os casos acabam por expandir  $d_{av}^{Ir_n}$  (alguns menos, outros muito mais) e três estruturas, ao interagir com NO e com SO, chegam a

alterar completamente sua disposição (fechando no caso da primeira molécula, e abrindo no caso da segunda), o que acaba por gerar grandes alterações no ECN. As mudanças estruturais das moléculas, por sua vez, estão relacionadas ao enfraquecimento (fortalecimento) da ligação interna das moléculas de CO e NO (SO), visíveis pela expansão (contração) de seu comprimento e pela redução (aumento) da frequência vibracional. O comportamento contrário que ocorre na molécula de SO às demais molécula está, na maioria das vezes, relacionado à sua estabilização, visto que esta é altamente instável em condições normais.

Ao estudar o revestimento das nanopartículas com as moléculas, foram observadas inversões energéticas em quase todos os casos, com uma única exceção para  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$ , que apesar da baixa energia relativa de 0,13 eV entre a configuração mais estável em fase gasosa e a obtida como mais estável nos casos de  $4\text{CO}/\text{Ir}_4$  (com uma diferença energética de  $-1,47$  eV) e  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$  (com  $-0,30$  eV), ainda se manteve mais estável na primeira configuração. Assim, foram obtidos um tetraedro para  $4\text{CO}/\text{Ir}_4$ , um quadrado planar para  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$  e um quadrado distorcido para  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$  que, como dito anteriormente, distorce a nanopartícula, abrindo-a. Por outro lado, as adsorções de  $6\text{CO}/\text{Ir}_6$ ,  $6\text{NO}/\text{Ir}_6$  e  $6\text{SO}/\text{Ir}_6$  resultam diferenças energéticas de  $-0,30$  eV,  $-1,57$  eV e  $-0,76$  eV em comparação com a configuração prisma triangular (mais estável quando *bare*), respectivamente, cada uma optando por uma configuração diferente das demais.

Comparando as diversas configurações dos casos protegidos ( $n\text{XO}/\text{Ir}_n$ ), vemos que a energia de adsorção é maior para os casos mais estáveis (com exceção de  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$ ), e que a energia de ligação das moléculas independe do substrato. Portanto, decompondo a energia demandada para o revestimento dos *nanoclusters* com as moléculas na energia envolvida diretamente na interação e nas energias demandadas para as distorções estruturais das nanopartículas e das moléculas foi possível concluir que, para que ocorra a inversão energética de estabilidade entre os sistemas, é necessário que a combinação entre estas seja suficiente para sobrepor a energia de ligação dos *clusters* em fase gasosa. Sendo a energia de interação um fator que atua de forma a estabilizar o sistema, enquanto as energias relativas de distorção atuam de forma a desestabilizá-los, a maioria das mudanças de estabilidade ocorrem devido a altas contribuições de  $E_{\text{int}}$  e pequenos valores de  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$  e  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{XO}}$ . Entretanto, para  $4\text{SO}/\text{Ir}_4$  a maior contribuição provém da grande diferença nos valores de  $\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}_n}$  entre as duas configurações, sendo o maior valor obtido na configuração inicial (mais estável em fase gasosa) e levemente negativo na configuração mais estável protegida. Por último,  $4\text{NO}/\text{Ir}_4$  não chega a inverter a estabilidade porque, apesar de resultar a maior  $E_{\text{int}}$  e pequenos valores para as energias relativas de distorção, ao combinar os três valores ainda não é o suficiente para sobrepor a diferença entre as energias de ligação das duas configurações de  $\text{Ir}_4$ .

Por fim, este trabalho deu origem a um artigo já submetido para publicação (YONEZAWA *et al.*, 2020, no prelo). Um leitor interessado a dar continuidade a tal estudo pode encontrar as coordenadas dos sistemas estudados em seu *Supporting Information* (material de suporte de artigos, análogo aos apêndices).

## REFERÊNCIAS

- ALPHANDÉRY, Edouard. The potential of various nanotechnologies for coronavirus diagnosis/treatment highlighted through a literature analysis. **Bioconjugate Chemistry**, ACS Publications, v. 31, n. 8, p. 1873–1882, 2020.
- ARGO, Andrew M *et al.* Observation of ligand effects during alkene hydrogenation catalysed by supported metal clusters. **Nature**, v. 415, n. 6872, p. 623, 2002.
- BALETTI, Francesca. Structural properties of sub-nanometer metallic clusters. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 31, n. 11, p. 113001, 2019.
- BALETTI, Francesca; FERRANDO, Riccardo. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 371, 2005.
- BARALDI, Alessandro *et al.* Enhanced chemical reactivity of under-coordinated atoms at Pt–Rh bimetallic surfaces: A spectroscopic characterization. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 8, p. 3378–3384, 2011.
- BECKE, Axel D. Numerical Hartree–Fock–Slater calculations on diatomic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 76, n. 12, p. 6037–6045, 1982.
- BECKE, Axel D. Numerical Hartree–Fock–Slater calculations on diatomic molecules: Addendum. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 78, n. 7, p. 4787–4788, 1983.
- BLÖCHL, Peter E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- BORN, Max; HUANG, Kun. **Dynamical theory of crystal lattices**. Nova York: Oxford University Press, 1954.
- BURDEN, Richard L; FAIRES, J Douglas. **Análise numérica**. 8. ed. Boston: Cengage Learning, 2008.
- BURRUS, Charles A. Stark effect from 1.1 to 2.6 millimeters wavelength: PH<sub>3</sub>, PD<sub>3</sub>, DI, and CO. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 28, n. 3, p. 427–429, 1958.
- BURRUS, Charles A; GRAYBEAL, Jack D. Stark effect at 2.0 and 1.2 millimeters wavelength: nitric oxide. **Physical Review**, APS, v. 109, n. 5, p. 1553, 1958.
- CANCINO, Juliana; MARANGONI, Valéria S; ZUCOLOTTI, Valtencir. Nanotecnologia em medicina: aspectos fundamentais e principais preocupações. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 521–526, 2014.
- CEPERLEY, David M; ALDER, Berni J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- CHAVES, Anderson S; PIOTROWSKI, Maurício J; Da Silva, Juarez LF. 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. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017.
- Da Silva, Juarez LF. Effective coordination concept applied for phase change (GeTe)<sub>m</sub> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub> compounds. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011.

Da Silva, Juarez LF *et al.* Reconstruction of core and surface nanoparticles: The example of Pt<sub>55</sub> and Au<sub>55</sub>. **Physical Review B**, APS, v. 82, n. 20, p. 205424, 2010.

DE AMORIM, Rairisson V *et al.* CO, NO, and SO adsorption on Ni nanoclusters: a DFT investigation. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 19, p. 6407–6417, 2020.

DEL COLLE, Vinicius *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.

DIRAC, Paul AM. On the theory of quantum mechanics. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 112, n. 762, p. 661–677, 1926.

DREADEN, Erik C *et al.* Size matters: gold nanoparticles in targeted cancer drug delivery. **Therapeutic Delivery**, Future Science, v. 3, n. 4, p. 457–478, 2012.

ERIKAT, Ihsan A; HAMAD, Bothina A; KHALIFEH, Jamil M. Adsorption of O and CO on Ir(100) from first principles. **The European Physical Journal B**, Springer, v. 67, n. 1, p. 35–41, 2009.

FERMI, Enrico. Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. **Rendiconti Lincei**, v. 145, 1926.

FERMI, Enrico. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.

FOCK, Vladimir. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1-2, p. 126–148, 1930.

GIRIFALCO, Louis A. **Statistical Mechanics of Solids**. Nova York: Oxford University Press, 2003. v. 58.

GORCHAKOV, Gennady I *et al.* Brown and black carbons in megacity smogs. **Atmospheric and Oceanic Optics**, Springer, v. 30, n. 3, p. 248–254, 2017.

GRIMME, Stefan *et al.* A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.

GRIMME, Stefan *et al.* Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 9, p. 5105–5154, 2016.

HAIDER, Sajjad *et al.* Natural polymers supported copper nanoparticles for pollutants degradation. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 387, p. 1154–1161, 2016.

HALDER, Avik *et al.* Perspective: Size selected clusters for catalysis and electrochemistry. **The Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 11, p. 110901, 2018.

HAMMER, Bjørk; NØRSKOV, Jens K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. **Advances in Catalysis**, Elsevier, v. 45, p. 71–129, 2000.

HARTREE, Douglas R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *In*: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society** [...]. Cambridge, 1928. v. 24, n. 1, p. 111–132.



HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HOPPE, Rudolf. The coordination number—an “inorganic chameleon”. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Wiley Online Library, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970.

HOPPE, Rudolf. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, De Gruyter Oldenbourg, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979.

HUBER, Klaus-Peter. **Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules**. 1. ed. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.

IRIKURA, Karl K. Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, American Institute of Physics, v. 36, n. 2, p. 389–397, 2007.

JAIN, Prashant K; EL-SAYED, Ivan H; EL-SAYED, Mostafa A. Au nanoparticles target cancer. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 18–29, 2007.

KAŠPAR, Jan; FORNASIERO, Paolo; HICKEY, Neal. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 419–449, 2003.

KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. [s. l.]: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006.

KOHN, Walter; SHAM, Lu J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.

LEMOS, Nivaldo A. **Mecânica analítica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

LI, Jie *et al.* Visual analytics of smogs in china. **Journal of Visualization**, Springer, v. 19, n. 3, p. 461–474, 2016.

LUO, Yu-Ran. **Comprehensive handbook of chemical bond energies**. 1. ed. Boca Raton: CRC press, 2007.

MEDFORD, Andrew J *et al.* From the sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 328, p. 36–42, 2015.

MIYAO, Toshihiro *et al.* Mechanistic study of hydrogen occlusion in hollow silica nano-spheres encapsulating iridium metal clusters. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 378, p. 174–178, 2013.

MOLAYEM, Mohammad; GRIGORYAN, Valeri G; SPRINGBORG, Michael. Theoretical determination of the most stable structures of  $Ni_mAg_n$  bimetallic nanoalloys. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 15, p. 7179–7192, 2011.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase**. 2019. Editor: Russell D. Johnson III. Disponível em: <https://cccbdb.nist.gov/>. Acesso em: 24-04-2020.

NIKAEEN, Ghazal; ABBASZADEH, Sepideh; YOUSEFINEJAD, Saeed. Application of nanomaterials in treatment, anti-infection and detection of coronaviruses. **Nanomedicine**, Future Medicine, v. 15, n. 15, p. 1501–1512, 2020.

NØRSKOV, Jens K *et al.* Towards the computational design of solid catalysts. **Nature Chemistry**, Nature Publishing Group, v. 1, n. 1, p. 37–46, 2009.

PAWLUK, Tiffany; HIRATA, Yasuhiro; WANG, Lichang. Studies of iridium nanoparticles using density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 109, n. 44, p. 20817–20823, 2005.

PERAÇA, Carina de ST *et al.* A theoretical indicator of transition-metal nanoclusters applied in the carbon nanotube nucleation process: a dft study. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 2, p. 492–503, 2020.

PERDEW, John P; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, John P; WANG, Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.

PIOTROWSKI, Maurício J. **Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição**. 2012. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

PIOTROWSKI, Maurício J *et al.* Bare versus protected tetrairidium clusters by density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 46, p. 29480–29492, 2018.

PIOTROWSKI, Mauricio J *et al.* Adsorption of NO on the Rh<sub>13</sub>, Pd<sub>13</sub>, Ir<sub>13</sub>, and Pt<sub>13</sub> clusters: a density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 38, p. 20540–20549, 2012.

REDDY, Budda V; KHANNA, Shiv N; DUNLAP, Brett I. Giant magnetic moments in 4d clusters. **Physical Review Letters**, v. 70, n. 21, p. 3323–3326, 1993.

SILVEARV, Fredrik *et al.* Establishing the most favorable metal–carbon bond strength for carbon nanotube catalysts. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 14, p. 3422–3427, 2015.

SINGH, Anita; AGRAWAL, Madhoolika. Acid rain and its ecological consequences. **Journal of Environmental Biology**, v. 29, n. 1, p. 15, 2007.

SINGH, Mritunjai *et al.* Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 3, n. 3, p. 115–122, 2008.

SLATER, John C. Wave functions in a periodic potential. **Physical Review**, v. 51, n. 10, p. 846, 1937.

STEVANOVIĆ, Vladan; ŠLJIVANCANIN, Željko; BALDERESCHI, Alfonso. Role of adsorbed H, C, O, and CO on the atomic structure of free and MgO(100)-supported Ir<sub>4</sub> clusters: An ab initio study. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 37, p. 15653–15660, 2010.

TAYYEM, Muna; HAMAD, Bothina; PAULUS, Beate. Adsorption of O, O<sub>2</sub> and CO on iridium clusters and the investigations of their stability. **Chemical Physics**, v. 495, p. 10–15, 2017.

THOMAS, Llewellyn H. The calculation of atomic fields. *In: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge: Cambridge University Press, 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.

- THORNTON, Stephen T; MARION, Jerry B. **Dinâmica clássica de partículas e sistemas**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- TROULLIER, Norman; MARTINS, José L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- TURNER, Mark *et al.* Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. **Nature**, v. 454, n. 7207, p. 981–3, 2008.
- VANDERBILT, David. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- WECK, Philippe F *et al.* Computational study of hydrogen storage in organometallic compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 9, p. 094703, 2007.
- WISE, Henry. Mechanisms of catalyst poisoning by sulfur species. *In: Studies in Surface Science and Catalysis*. [s. l.]: Elsevier, 1991. v. 68, p. 497–504.
- XU, Ye; MAVRIKAKIS, Manos. Adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on Ir(111). **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 116, n. 24, p. 10846–10853, 2002.
- XU, Zhengtian *et al.* Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters. **Nature**, Springer, v. 372, n. 6504, p. 346–348, 1994.
- YONEZAWA, Alex F *et al.* Stability changes in iridium nanoclusters via monoxide adsorption: A DFT study within the van der Waals corrections. 2020, no prelo.
- YU, Bin; MEYYAPPAN, Meyya. Nanotechnology: Role in emerging nanoelectronics. **Solid-State Electronics**, Elsevier, v. 50, n. 4, p. 536–544, 2006.
- ZETTILI, Nouredine. **Quantum mechanics: concepts and applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- ZHANG, Hong *et al.* Stability, structure, and electronic properties of chemisorbed oxygen and thin surface oxides on Ir(111). **Physical Review B**, APS, v. 78, n. 4, p. 045436, 2008.



## APÊNDICES



## APÊNDICE A – TABELAS DAS PROPRIEDADES DOS SISTEMAS ESTUDADOS

### A.1 Testes de convergência

Diversos testes metodológicos foram realizados para se obter os parâmetros utilizados nos cálculos computacionais deste trabalho. A seguir, as tabelas A.1, A.2, A.3 e A.4 mostram algumas propriedades dos casos específicos de Ir<sub>7</sub> (desprotegido, nomeado *A*) e 7CO/Ir<sub>7</sub> (protegido, nomeado *B*) como função de seus parâmetros. As propriedades consideradas são a energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^B - E_{\text{tot}}^A$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{\text{av}}^A$  e  $d_{\text{av}}^B$ ), número de coordenação efetivo (ECN<sup>A</sup> e ECN<sup>B</sup>), e momento magnético total ( $m_{\text{T}}^A$  e  $m_{\text{T}}^B$ ).

Tabela A.1 – Testes de convergência das nanopartículas de Ir<sub>7</sub> (*A*) e 7CO/Ir<sub>7</sub> (*B*) para tamanho da caixa.

Tamanho da caixa (Å)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	ECN <sup>A</sup>	ECN <sup>B</sup>	$d_{\text{av}}^A$ (Å)	$d_{\text{av}}^B$ (Å)	$m_{\text{T}}^A$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$m_{\text{T}}^B$ ( $\mu_{\text{B}}$ )
12	-121,060388	3,659	3,642	2,488	2,553	11,0	1,0
14	-121,050906	3,659	3,642	2,489	2,553	11,0	1,0
16	-121,051487	3,659	3,642	2,489	2,553	11,0	1,0
18	-121,052624	3,643	3,644	2,484	2,553	11,0	1,0
20	-121,054715	3,643	3,642	2,484	2,553	11,0	1,0
22	-121,047115	3,659	3,642	2,489	2,553	11,0	1,0
24	-121,058732	3,659	3,642	2,489	2,553	11,0	1,0

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.2 – Testes de convergência das nanopartículas de Ir<sub>7</sub> (*A*) e 7CO/Ir<sub>7</sub> (*B*) para energia de corte.

Energia de corte (eV)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	ECN <sup>A</sup>	ECN <sup>B</sup>	$d_{\text{av}}^A$ (Å)	$d_{\text{av}}^B$ (Å)	$m_{\text{T}}^A$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$m_{\text{T}}^B$ ( $\mu_{\text{B}}$ )
250	-123,338121	3,641	1,329	2,493	6,434	11,0	1,0
300	-121,845628	3,660	1,329	2,490	6,434	11,0	1,0
350	-120,314253	3,659	1,329	2,485	6,434	11,0	1,0
400	-121,153812	3,659	1,329	2,489	6,434	11,0	1,0
450	-121,033803	3,659	1,329	2,489	6,434	11,0	1,0
500	-121,000701	3,659	1,329	2,488	6,434	11,0	1,0

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.3 – Testes de convergência das nanopartículas de Ir<sub>7</sub> (A) e 7CO/Ir<sub>7</sub> (B) para critérios de convergência em energia.

Diferença de energia (eV)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	ECN <sup>A</sup>	ECN <sup>B</sup>	$d_{\text{av}}^A$ (Å)	$d_{\text{av}}^B$ (Å)	$m_{\text{T}}^A$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$m_{\text{T}}^B$ ( $\mu_{\text{B}}$ )
10 <sup>-3</sup>	-121,054751	3,643	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0
10 <sup>-4</sup>	-121,054947	3,643	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0
10 <sup>-5</sup>	-121,054697	3,659	1,329	2,489	6,434	11,0	1,0
10 <sup>-6</sup>	-121,054708	3,643	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0
10 <sup>-7</sup>	-121,054710	3,643	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.4 – Testes de convergência das nanopartículas de Ir<sub>7</sub> (A) e 7CO/Ir<sub>7</sub> (B) para critérios de convergência em força (convergência iônica).

Força interatômica (eV/Å)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	ECN <sup>A</sup>	ECN <sup>B</sup>	$d_{\text{av}}^A$ (Å)	$d_{\text{av}}^B$ (Å)	$m_{\text{T}}^A$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$m_{\text{T}}^B$ ( $\mu_{\text{B}}$ )
-0,005	-121,056749	3,643	3,646	2,484	2,554	11,0	1,0
-0,010	-121,054998	3,643	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0
-0,015	-121,054716	3,643	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0
-0,025	-121,054862	3,643	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0
-0,050	-121,054965	3,644	1,329	2,484	6,434	11,0	1,0

Fonte: o autor (2020).

## A.2 Estruturas bare de Ir<sub>n</sub> (n = 2 – 7)

As tabelas abaixo apresentam as propriedades de todas as estruturas estudadas de Ir<sub>n</sub> em fase gasosa, apresentadas no gráfico 4.2. As propriedades apresentadas são: energia relativa total em relação à mais estável do respectivo tamanho,  $\Delta E_{\text{tot}}$ , energia de ligação por átomo,  $E_{\text{b}}$ , momento magnético total,  $m_{\text{T}}$ , número de coordenação efetivo, ECN, e comprimento médio de ligação,  $d_{\text{av}}$ . Todas estas propriedades são apresentadas na seção 2.2 e, para os sistemas que foram realizadas correções de van der Waals, os resultados são apresentados logo abaixo entre parênteses. Vale notar que não é coerente comparar as energias de cálculo DFT-PBE com DFT-PBE+D3, portanto, a energia relativa total é comparada entre o respectivo conjunto de cálculos (DFT-PBE ou DFT-PBE+D3).

Tabela A.5 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas da estrutura estudada de Ir<sub>2</sub>.

Estrutura	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_{\text{b}}$ (eV/átomo)	$m_{\text{T}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	ECN	$d_{\text{av}}$ (Å)
01	0,00	-2,42	4,00	1,00	2,21
	(0,00)	(-2,42)	(4,00)	(1,00)	(2,21)

Fonte: o autor (2020).



Tabela A.6 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de Ir<sub>3</sub>.

Estrutura	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_b$ (eV/átomo)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	ECN	$d_{\text{av}}$ (Å)
01	0,00	-3,05	1,00	1,33	2,18
	(0,00)	(-3,06)	(1,00)	(1,33)	(2,18)
02	0,19	-2,98	3,00	1,33	2,21
03	0,20	-2,98	3,00	2,00	2,36

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.7 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de Ir<sub>4</sub>.

Estrutura	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_b$ (eV/átomo)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	ECN	$d_{\text{av}}$ (Å)
01	0,00	-3,65	8,00	2,00	2,34
	(0,00)	(-3,66)	(8,00)	(2,00)	(2,34)
02	0,14	-3,61	4,00	2,00	2,31
03	0,92	-3,41	4,00	2,49	2,39
	(0,90)	(-3,44)	(2,00)	(2,49)	(2,38)
04	1,09	-3,37	6,00	2,48	2,42
05	1,10	-3,37	6,00	2,50	2,42
06	1,33	-3,31	0,00	1,97	2,32
	(1,18)	(-3,37)	(4,00)	(1,97)	(2,32)
07	1,42	-3,29	0,00	3,00	2,45
	(1,47)	(-3,29)	(0,00)	(3,00)	(2,46)
08	2,63	-2,99	2,00	1,50	2,22

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.8 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de Ir<sub>5</sub>.

Estrutura	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_b$ (eV/átomo)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	ECN	$d_{\text{av}}$ (Å)
01	0,00	-3,87	7,00	2,35	2,36
	(0,00)	(-3,91)	(7,00)	(2,35)	(2,36)
02	0,08	-3,86	7,00	3,13	2,45
03	0,20	-3,83	7,00	2,36	2,37
04	0,63	-3,75	5,00	2,81	2,41
05	0,82	-3,71	5,00	2,57	2,39
06	0,89	-3,69	3,00	3,58	2,49
07	0,99	-3,68	3,00	2,30	2,33
08	1,04	-3,66	7,00	2,73	2,43

09	1,05	-3,66	3,00	2,79	2,40
10	1,07	-3,66	7,00	2,00	2,32
11	1,20	-3,63	3,00	2,36	2,34
12	1,35	-3,60	3,00	2,54	2,38
13	1,73	-3,53	3,00	1,76	2,26
14	2,07	-3,46	1,00	1,93	2,31

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.9 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de Ir<sub>6</sub>.

Estrutura	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_b$ (eV/átomo)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	ECN	$d_{av}$ (Å)
01	0,00	-4,23	8,00	2,93	2,41
	(0,00)	(-4,26)	(8,00)	(2,93)	(2,41)
02	0,59	-4,13	12,00	4,00	2,53
	(0,63)	(-4,15)	(12,00)	(4,00)	(2,53)
03	0,63	-4,12	6,00	2,33	2,34
	(0,42)	(-4,19)	(4,00)	(2,33)	(2,33)
04	1,02	-4,06	2,00	2,86	2,39
	(0,95)	(-4,10)	(2,00)	(2,85)	(2,39)
05	1,22	-4,02	8,00	2,98	2,43
	(1,14)	(-4,07)	(8,00)	(2,98)	(2,43)
06	1,27	-4,02	6,00	3,20	2,44
	(1,14)	(-4,07)	(8,00)	(3,20)	(2,45)
07	1,27	-4,02	8,00	3,22	2,46
08	1,29	-4,01	6,00	3,59	2,48
09	1,32	-4,01	6,00	2,64	2,39
10	1,35	-4,00	8,00	2,65	2,39
11	1,36	-4,00	6,00	2,62	2,38
12	1,36	-4,00	6,00	2,95	2,42
13	1,38	-4,00	4,00	2,99	2,42
14	1,45	-3,99	4,00	2,81	2,38
15	1,55	-3,97	6,00	2,54	2,38
16	1,56	-3,97	4,00	2,91	2,39
17	1,66	-3,95	6,00	3,96	2,51
18	1,71	-3,94	4,00	3,60	2,47
19	1,75	-3,94	6,00	2,82	2,41
20	1,89	-3,91	0,00	1,99	2,27
21	1,97	-3,90	8,00	3,64	2,50

22	2,00	-3,89	2,00	2,31	2,34
23	2,00	-3,89	6,00	2,29	2,33
24	2,26	-3,85	4,00	2,58	2,36
25	2,32	-3,84	4,00	2,27	2,34
26	2,38	-3,83	8,00	3,63	2,50
27	2,46	-3,82	4,00	2,82	2,40
28	2,52	-3,81	2,00	1,98	2,28
29	2,76	-3,77	6,00	2,59	2,39
30	2,91	-3,74	4,00	2,20	2,31
31	3,21	-3,69	4,00	2,15	2,32
32	3,33	-3,67	4,00	1,99	2,30
33	3,77	-3,77	8,00	2,27	2,35
34	3,83	-3,59	4,00	2,30	2,36

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.10 – Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas das estruturas estudadas de Ir<sub>7</sub>.

Estrutura	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_b$ (eV/átomo)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	ECN	$d_{\text{av}}$ (Å)
01	0,00 (0,00)	-4,34 (-4,38)	11,00 (11,00)	3,66 (3,66)	2,49 (2,49)
02	0,04	-4,34	11,00	3,12	2,44
03	0,17	-4,32	9,00	3,34	2,45
04	0,40	-4,28	9,00	3,10	2,43
05	0,47	-4,28	3,00	3,07	2,41
06	0,63	-4,25	13,00	3,99	2,53
07	0,65	-4,25	5,00	2,80	2,38
08	0,82	-4,22	5,00	3,17	2,43
09	0,86	-4,22	13,00	4,27	2,55
10	0,89	-4,21	13,00	3,78	2,51
11	0,94	-4,21	5,00	2,53	2,36
12	0,95	-4,21	3,00	2,56	2,35
13	0,96	-4,20	5,00	2,53	2,36
14	0,98	-4,20	13,00	3,96	2,52
15	1,01	-4,20	13,00	3,98	2,53
16	1,08	-4,19	9,00	3,62	2,46
17	1,12	-4,18	1,00	2,76	2,38
18	1,18	-4,17	7,00	3,55	2,47
19	1,18	-4,17	9,00	3,91	2,51

20	1,23	-4,17	7,00	3,93	2,50
21	1,23	-4,17	9,00	3,85	2,50
22	1,37	-4,15	11,00	3,93	2,52
23	1,50	-4,13	9,00	3,95	2,50
24	1,57	-4,12	5,00	3,64	2,46
25	1,72	-4,10	3,00	3,05	2,40
26	1,73	-4,09	3,00	3,05	2,40
27	1,81	-4,08	5,00	2,92	2,41
28	1,82	-4,08	5,00	2,78	2,38
29	1,84	-4,08	7,00	3,59	2,48
30	1,86	-4,08	5,00	3,20	2,42
31	2,03	-4,05	5,00	3,57	2,47
32	2,05	-4,05	3,00	2,48	2,35
33	2,06	-4,05	9,00	2,29	2,35
34	2,12	-4,04	3,00	2,46	2,35
35	2,30	-4,01	1,00	3,30	2,42
36	2,34	-4,01	5,00	2,43	2,35
37	2,46	-3,99	3,00	2,70	2,37
38	2,69	-3,96	3,00	2,96	2,38
39	2,70	-3,96	5,00	2,22	2,32
40	2,80	-3,94	3,00	2,84	2,40
41	2,83	-3,94	3,00	3,37	2,44
42	3,03	-3,91	13,00	3,43	2,51
43	3,06	-3,90	5,00	2,24	2,32
44	3,10	-3,90	3,00	2,28	2,34
45	3,19	-3,89	3,00	2,26	2,33
46	3,23	-3,88	7,00	3,13	2,44
47	3,47	-3,85	1,00	1,98	2,28
48	3,51	-3,84	3,00	3,32	2,45
49	3,54	-3,84	3,00	1,97	2,27
50	3,94	-3,78	5,00	2,20	2,31
51	4,78	-3,66	5,00	1,96	2,30

Fonte: o autor (2020).

### A.3 Modos vibracionais das estruturas mais estáveis de $Ir_n$ ( $n = 2 - 7$ )

Abaixo são apresentados os modos vibracionais das nanopartículas mais estáveis de cada tamanho em fase gasosa. Os tamanhos de  $n = 2$  e  $3$  átomos possuem geometrias unidimensionais,

portanto, possuem  $3n - 5$  modos vibracionais. Já os demais tamanhos ( $n = 4 - 7$  átomos), que adquirem geometrias bi ou tridimensionais, possuem  $3n - 6$  modos cada.

Tabela A.11 – Frequências vibracionais das estruturas mais estáveis de  $\text{Ir}_n$  ( $n = 2 - 7$ ) desprotegidas.

$\nu$ ( $\text{Ir}_2$ )	$\nu$ ( $\text{Ir}_3$ )	$\nu$ ( $\text{Ir}_4$ )	$\nu$ ( $\text{Ir}_5$ )	$\nu$ ( $\text{Ir}_6$ )	$\nu$ ( $\text{Ir}_7$ )
287,9	324,4	265,0	258,2	245,3	234,8
	218,9	207,7	226,8	231,1	215,3
	24,0	204,0	221,5	217,2	210,5
	22,5	133,2	199,1	215,6	205,9
		125,8	163,9	204,6	188,0
		79,9	138,8	157,4	168,2
			106,1	151,3	164,1
			73,0	141,2	140,9
			45,7	121,4	135,9
				112,7	134,9
				102,8	122,9
				91,3	104,5
					102,9
					97,8
					90,7

Fonte: o autor (2020).

#### A.4 Estruturas de $\text{CO}/\text{Ir}_n$ ( $n = 2 - 7$ )

As tabelas abaixo apresentam as propriedades de todas as estruturas estudadas de  $\text{Ir}_n$  adsorvidas com uma molécula de CO, ou seja,  $\text{CO}/\text{Ir}_n$ , cujas energias de adsorção são apresentadas na 4.5. As propriedades apresentadas são: energia relativa total em relação à mais estável do respectivo tamanho,  $\Delta E_{\text{tot}}$ , energia de adsorção,  $E_{\text{ad}}$ , momento magnético total,  $m_{\text{T}}$ , número de coordenação efeito, ECN, e comprimento médio de ligação das nanopartículas,  $d_{\text{av}}^{\text{Ir}_n}$ , comprimento da ligação interna da molécula,  $d^{\text{C-O}}$ , e o comprimento médio das ligações que a molécula realiza com o *nanocluster*,  $d_{\text{av}}^{\text{C-Ir}}$ . Todas estas propriedades são apresentadas na seção 2.2 e, para os sistemas que foram realizadas correções de van der Waals, os resultados são apresentados logo abaixo entre parênteses. Vale notar que não é coerente comparar as energias de cálculo DFT-PBE com DFT-PBE+D3, portanto, a energia relativa total é comparada entre o respectivo conjunto de cálculos (DFT-PBE ou DFT-PBE+D3).

Tabela A.12 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de  $\text{CO}/\text{Ir}_n$ .

$n$	Sítio	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_{\text{ad}}$ (eV)	$m_{\text{T}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\text{ECN}^{\text{Ir}_n}$	$d_{\text{av}}^{\text{Ir}_n}$ (Å)	$d^{\text{C-O}}$ (Å)	$d_{\text{av}}^{\text{C-Ir}}$ (Å)	
2	<i>top</i>	1	0,00	-2,36	4,00	1,00	2,30	1,17	1,84
			(0,00)	(-2,40)	(4,00)	(1,00)	(2,30)	(1,17)	(1,84)

	<i>bridge</i>	1	0,09	-2,28	2,00	1,00	2,36	1,20	1,93
3	<i>top</i>	1	0,00	-2,46	1,00	1,32	2,24	1,17	1,80
			(0,00)	(-2,53)	(1,00)	(1,32)	(2,24)	(1,17)	(1,81)
		2	0,92	-1,54	1,00	1,33	2,23	1,16	1,88
	<i>bridge</i>	1	0,16	-2,29	1,00	1,32	2,26	1,19	1,91
4	<i>top</i>	1	0,00	-2,32	2,00	2,00	2,32	1,17	1,88
			(0,00)	(-2,43)	(2,00)	(2,00)	(2,32)	(1,17)	(1,88)
	<i>bridge</i>	1	0,34	-1,98	6,00	1,99	2,37	1,19	1,96
5	<i>top</i>	1	0,00	-2,61	5,00	2,36	2,38	1,17	1,82
			(0,00)	(-2,82)	(5,00)	(2,36)	(2,38)	(1,17)	(1,82)
		2	0,12	-2,49	3,00	2,35	2,37	1,17	1,85
		3	0,35	-2,26	3,00	2,32	2,37	1,17	1,85
		4	0,40	-2,21	3,00	2,38	2,37	1,17	1,83
<i>bridge</i>	1	0,30	-2,31	5,00	2,32	2,39	1,20	1,96	
	2	0,64	-1,97	5,00	2,38	2,39	1,19	2,00	
	3	0,92	-1,69	3,00	2,36	2,39	1,20	1,96	
	4	1,10	-1,51	3,00	2,39	2,39	1,19	2,00	
6	<i>top</i>	1	0,00	-2,48	6,00	2,96	2,42	1,17	1,85
			(0,00)	(-2,74)	(6,00)	(2,96)	(2,42)	(1,17)	(1,85)
	<i>bridge</i>	1	0,56	-1,92	6,00	2,98	2,43	1,19	2,01
2		0,62	-1,86	6,00	2,90	2,43	1,20	1,99	
		3	1,05	-1,43	8,00	2,93	2,43	1,19	2,08
7	<i>top</i>	1	0,00	-2,72	9,00	3,62	2,49	1,18	1,83
			(0,00)	(-3,09)	(9,00)	(3,62)	(2,49)	(1,18)	(1,83)
		2	0,25	-2,48	7,00	3,64	2,49	1,18	1,82
		3	0,44	-2,29	9,00	3,67	2,498	1,17	1,85
		4	0,47	-2,26	11,00	3,69	2,51	1,17	1,86
	<i>bridge</i>	1	0,79	-1,93	9,00	3,54	2,49	1,20	2,02
2		0,92	-1,80	9,00	3,68	2,50	1,19	2,05	
3		1,34	-1,38	9,00	3,62	2,50	1,19	2,03	

Fonte: o autor (2020).

## A.5 Estruturas de NO/Ir<sub>n</sub> (n = 2 – 7)

As tabelas abaixo apresentam as propriedades de todas as estruturas estudadas de Ir<sub>n</sub> adsorvidas com uma molécula de NO, ou seja, NO/Ir<sub>n</sub>, cujas energias de adsorção são apresentadas na 4.5. As propriedades apresentadas são: energia relativa total em relação à mais estável do respectivo tamanho,  $\Delta E_{\text{tot}}$ , energia de adsorção,  $E_{\text{ad}}$ , momento magnético total,  $m_{\text{T}}$ , número de coordenação efetivo, ECN, e comprimento médio de ligação das nanopartículas,  $d_{\text{av}}^{\text{Ir}_n}$ , comprimento

da ligação interna da molécula,  $d^{N-O}$ , e o comprimento médio das ligações que a molécula realiza com o *nanocluster*,  $d_{av}^{N-Ir}$ . Todas estas propriedades são apresentadas na seção 2.2 e, para os sistemas que foram realizadas correções de van der Waals, os resultados são apresentados logo abaixo entre parênteses. Vale notar que não é coerente comparar as energias de cálculo DFT-PBE com DFT-PBE+D3, portanto, a energia relativa total é comparada entre o respectivo conjunto de cálculos (DFT-PBE ou DFT-PBE+D3).

Tabela A.13 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de  $NO/Ir_n$ .

$n$	Sítio	$\Delta E_{tot}$ (eV)	$E_{ad}$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$ECN^{Ir_n}$	$d_{av}^{Ir_n}$ (Å)	$d^{N-O}$ (Å)	$d_{av}^{N-Ir}$ (Å)	
2	<i>top</i>	1	0,00	-3,33	3,00	1,00	2,27	1,19	1,77
			(0,00)	(-3,36)	(3,00)	(1,00)	(2,27)	(1,19)	(1,77)
	<i>bridge</i>	1	0,70	-2,63	1,00	1,00	2,43	1,21	1,85
3	<i>top</i>	1	0,00	-3,18	4,00	1,33	2,30	1,19	1,74
			(0,00)	(-3,27)	(4,00)	(1,33)	(2,30)	(1,19)	(1,74)
		2	1,10	-2,08	2,00	1,33	2,26	1,19	1,78
	<i>bridge</i>	1	0,51	-2,66	0,00	1,30	2,28	1,21	1,92
4	<i>top</i>	1	0,00	-3,46	3,00	1,99	2,33	1,19	1,76
			(0,00)	(-3,57)	(3,00)	(1,99)	(2,33)	(1,19)	(1,76)
			(0,08)	(-3,48)	(1,00)	(1,99)	(2,33)	(1,19)	(1,76) <sup>1</sup>
	<i>bridge</i>	1	1,14	-2,32	5,00	1,98	2,36	1,21	1,94
2		1,39	-2,06	1,00	1,99	2,35	1,22	1,97	
5	<i>top</i>	1	0,00	-3,45	4,00	2,36	2,37	1,19	1,75
			(0,00)	(-3,65)	(4,00)	(2,36)	(2,37)	(1,19)	(1,75)
		2	0,16	-3,28	4,00	2,35	2,37	1,19	1,75
		3	0,32	-3,13	2,00	2,34	2,38	1,19	1,76
		4	0,34	-3,10	2,00	2,32	2,37	1,19	1,75
	<i>bridge</i>	1	0,72	-2,73	4,00	2,36	2,39	1,22	1,94
		2	0,80	-2,65	4,00	2,25	2,40	1,22	1,90
		3	0,95	-2,50	4,00	2,36	2,39	1,21	1,96
4		1,06	-2,39	2,00	2,34	2,38	1,22	1,94	
	5	1,20	-2,25	4,00	2,29	2,38	1,22	1,94	
6	<i>top</i>	1	0,00	-3,42	5,00	2,93	2,42	1,19	1,75
			(0,00)	(-3,67)	(5,00)	(2,93)	(2,42)	(1,19)	(1,75)
	<i>bridge</i>	1	1,28	-2,13	7,00	2,91	2,42	1,21	2,02
		2	1,40	-2,02	5,00	2,96	2,42	1,22	2,00
	3	1,41	-2,01	7,00	2,92	2,43	1,21	1,99	
	<i>hollow</i>	1	2,56	-0,86	7,00	2,97	2,47	1,23	2,04
7	<i>top</i>	1	0,00	-3,62	6,00	3,62	2,48	1,20	1,73
			(0,00)	(-3,97)	(6,00)	(3,62)	(2,48)	(1,20)	(1,73)

	2	0,09	-3,53	8,00	3,66	2,492	1,194	1,75
	3	0,35	-3,26	8,00	3,66	2,49	1,20	1,76
<i>bridge</i>	1	1,22	-2,40	8,00	3,52	2,49	1,22	1,97
	2	1,40	-2,22	10,00	3,680	2,51	1,22	1,99
	3	1,61	-2,01	10,00	3,69	2,51	1,22	1,99
	4	2,75	-0,87	10,00	3,66	2,50	1,23	2,14

Fonte: o autor (2020).

<sup>1</sup> Ao inserir correções van der Waals na estrutura convergida ocorreu uma alteração no valor do momento magnético do sistema. Para confirmar se de fato esta alteração torna a estrutura mais estável ou se foi algum outro mínimo local encontrado por um desvio computacional, repetimos os cálculos para este sistema fixando o valor do momento magnético. Por fim, a estrutura com  $m_T = 3 \mu_B$  se mostrou mais estável do que a estrutura com  $m_T = 1 \mu_B$ , mostrando que a alteração se deu por conta de um desvio errôneo ao longo da dinâmica dos cálculos.

## A.6 Estruturas de SO/Ir<sub>n</sub> (n = 2 – 7)

As tabelas abaixo apresentam as propriedades de todas as estruturas estudadas de Ir<sub>n</sub> adsorvidas com uma molécula de SO, ou seja, SO/Ir<sub>n</sub>, cujas energias de adsorção são apresentadas na 4.5. As propriedades apresentadas são: energia relativa total em relação à mais estável do respectivo tamanho,  $\Delta E_{\text{tot}}$ , energia de adsorção,  $E_{\text{ad}}$ , momento magnético total,  $m_T$ , número de coordenação efetivo, ECN, e comprimento médio de ligação das nanopartículas,  $d_{\text{av}}^{\text{Ir}_n}$ , comprimento da ligação interna da molécula,  $d^{\text{S-O}}$ , e o comprimento médio das ligações que a molécula realiza com o *nanocluster*,  $d_{\text{av}}^{\text{S-Ir}}$ . Todas estas propriedades são apresentadas na seção 2.2 e, para os sistemas que foram realizadas correções de van der Waals, os resultados são apresentados logo abaixo entre parênteses. Vale notar que não é coerente comparar as energias de cálculo DFT-PBE com DFT-PBE+D3, portanto, a energia relativa total é comparada entre o respectivo conjunto de cálculos (DFT-PBE ou DFT-PBE+D3).

Tabela A.14 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de SO/Ir<sub>n</sub>.

<i>n</i>	Sítio	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_{\text{ad}}$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	ECN <sup>Ir<sub>n</sub></sup>	$d_{\text{av}}^{\text{Ir}_n}$ (Å)	$d^{\text{S-O}}$ (Å)	$d_{\text{av}}^{\text{S-Ir}}$ (Å)	
2	<i>top</i>	1	0,16	-2,64	2,00	1,00	2,25	1,50	2,10
	<i>bridge</i>	1	0,00 (0,00)	-2,80 (-2,83)	2,00 (2,00)	1,00 (1,00)	2,45 (2,45)	1,48 (1,48)	2,11 (2,11)
3	<i>bridge</i>	1	0,00 (0,00)	-3,17 (-3,27)	1,00 (1,00)	1,32 (1,32)	2,24 (2,24)	1,48 (1,48)	2,28 (2,28)
	<i>top</i>	1	0,19	-2,82	2,00	2,00	2,33	1,49	2,08
4	<i>bridge</i>	1	0,00 (0,00) (0,17)	-3,00 (-3,17) (-3,00)	4,00 (4,00) (2,00)	1,97 (1,97) (1,97)	2,37 (2,37) (2,37)	1,48 (1,48) (1,48)	2,19 (2,19) (2,19) <sup>1</sup>



	2	0,02	-2,98	4,00	1,97	2,37	1,51	2,22
	1	0,11	-2,83	5,00	2,35	2,37	1,50	2,11
<i>top</i>	2	0,20	-2,75	5,00	2,34	2,37	1,49	2,13
	3	0,34	-2,60	5,00	2,33	2,37	1,50	2,11
	1	0,00	-2,95	3,00	2,36	2,38	1,49	2,18
5		(0,00)	(-3,18)	(3,00)	(2,36)	(2,38)	(1,49)	(2,24)
	2	0,12	-2,83	7,00	2,37	2,41	1,48	2,22
<i>bridge</i>	3	0,12	-2,83	5,00	2,38	2,39	1,49	2,27
	4	0,17	-2,77	7,00	2,38	2,42	1,50	2,23
	5	0,18	-2,76	3,00	2,32	2,39	1,48	2,20
	6	0,40	-2,55	5,00	2,38	2,39	1,48	2,28
<i>hollow</i>	1	0,38	-2,56	5,00	2,32	2,44	1,47	2,23
	1	0,00	-2,80	6,00	2,94	2,42	1,50	2,13
<i>top</i>		(0,00)	(-3,09)	(6,00)	(2,94)	(2,42)	(1,50)	(2,13)
	1	0,03	-2,77	6,00	2,96	2,42	1,49	2,30
6	2	0,05	-2,75	6,00	2,96	2,43	1,49	2,25
<i>bridge</i>	3	0,28	-2,52	8,00	2,94	2,44	1,49	2,27
	4	0,31	-2,49	8,00	2,96	2,46	1,48	2,18
<i>hollow</i>	1	1,12	-1,69	10,00	2,97	2,50	1,47	2,33
	1	0,00	-3,23	9,00	3,65	2,49	1,49	2,05
		(0,00)	(-3,64)	(9,00)	(3,65)	(2,50)	(1,49)	(2,05)
<i>top</i>	2	0,42	-2,82	7,00	3,62	2,49	1,49	2,10
	3	0,50	-2,74	9,00	3,66	2,50	1,50	2,131
	4	0,95	-2,29	9,00	3,67	2,49	1,65	2,23
7								(2,06) <sup>2</sup>
	1	0,41	-2,82	9,00	3,56	2,49	1,50	2,30
<i>bridge</i>	2	0,54	-2,69	9,00	3,67	2,50	1,49	2,25
	3	0,57	-2,67	11,00	3,70	2,51	1,50	2,28
	1	0,61	-2,63	9,00	3,67	2,51	1,49	2,33
<i>hollow</i>	2	0,94	-2,30	7,00	3,67	2,50	1,49	2,32
	3	1,17	-2,07	9,00	3,44	2,53	1,48	2,20

Fonte: o autor (2020).

<sup>1</sup> Ao inserir correções van der Waals na estrutura convergida ocorreu uma alteração no valor do momento magnético do sistema. Para confirmar se de fato esta alteração torna a estrutura mais estável ou se foi algum outro mínimo local encontrado por um desvio computacional, repetimos os cálculos para este sistema fixando o valor do momento magnético. Por fim, a estrutura com  $m_T = 4\mu_B$  se mostrou mais estável do que a estrutura com  $m_T = 2\mu_B$ , mostrando que a alteração se deu por conta de um desvio errôneo ao longo da dinâmica dos cálculos.

<sup>2</sup> Nesta estrutura o átomo de oxigênio também se ligou à nanopartícula, formando uma ligação com o comprimento indicado.



	(0,85)	(-6,06)	(-2,56)	(-2,85)	(0,26)	(0,03)	(0,00)	(2,62)	(2,50)	(1,17)	(1,81)
5	1,05	-6,01	-2,50	-2,67	0,13	0,03	2,00	2,96	2,51	1,17	1,85
	(1,03)	(-6,05)	(-2,57)	(-2,73)	(0,14)	(0,03)	(2,00)	(2,95)	(2,50)	(1,16)	(1,84)
6	0,45	-6,05	-2,61	-2,70	0,06	0,03	0,00	3,11	2,51	1,17	1,85
	(0,42)	(-6,08)	(-2,67)	(-2,76)	(0,07)	(0,03)	(0,00)	(3,11)	(2,51)	(1,17)	(1,85)

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.17 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de  $n\text{NO}/\text{Ir}_n$  ( $n = 4$  e  $6$ ).

$n$	config.	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_{\text{b}}$ (eV)	$E_{\text{ad}}$ (eV)	$E_{\text{int}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{NO}}$ (eV)	$m_{\text{T}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\text{ECN}^{\text{Ir}_n}$	$d_{\text{av}}^{\text{Ir}_n}$ (Å)	$d_{\text{av}}^{\text{N-O}}$ (Å)	$d_{\text{av}}^{\text{N-Ir}}$ (Å)
4	1	0,00	-4,77	-3,38	-2,69	0,05	-0,75	2,00	2,00	2,41	1,19	1,76
		(0,00)	(-4,80)	(-3,50)	(-3,65)	(0,14)	(0,01)	(0,00)	(2,00)	(2,41)	(1,19)	(1,76)
	2	0,47	-4,73	-3,50	-3,65	0,16	-0,01	0,00	2,47	2,50	1,19	1,76
		(0,45)	(-4,76)	(-3,61)	(-3,73)	(0,13)	(-0,01)	(0,00)	(2,47)	(2,50)	(1,19)	(1,76)
6	3	0,05	-4,77	-3,70	-3,85	0,09	0,06	0,00	2,48	2,52	1,19	1,83
		(0,08)	(-4,79)	(-3,78)	(-3,89)	(0,12)	(-0,01)	(0,00)	(2,48)	(2,51)	(1,19)	(1,83)
	4	0,09	-4,77	-3,71	-3,67	0,20	-0,24	0,00	2,97	2,56	1,18	1,76
		(0,13)	(-4,79)	(-3,83)	(-3,96)	(0,12)	(0,00)	(0,00)	(2,97)	(2,56)	(1,18)	(1,76)
6	1	0,00	-4,83	-2,98	-3,00	0,08	-0,06	0,00	2,84	2,48	1,19	1,81
		(0,00)	(-4,87)	(-3,11)	(-3,20)	(0,08)	(0,01)	(0,00)	(2,84)	(2,48)	(1,19)	(1,81)
	2	-1,37	-4,91	-3,30	-3,38	0,06	0,02	0,00	3,92	2,57	1,19	1,79
		(-1,33)	(-4,94)	(-3,44)	(-3,50)	(0,06)	(0,00)	(0,00)	(3,92)	(2,57)	(1,19)	(1,79)
	3	0,51	-4,80	-3,00	-3,23	0,17	0,07	0,00	2,29	2,43	1,19	1,77
		(0,42)	(-4,84)	(-3,11)	(-3,31)	(0,20)	(0,00)	(0,00)	(2,29)	(2,43)	(1,19)	(1,77)
4	-1,60	-4,92	-3,41	-3,66	0,20	0,05	0,00	3,90	2,62	1,19	1,85	
	(-1,57)	(-4,95)	(-3,53)	(-3,68)	(0,24)	(-0,09)	(0,00)	(3,90)	(2,61)	(1,19)	(1,85)	
5	-0,22	-4,84	-3,21	-3,29	0,10	-0,02	0,00	2,92	2,51	1,19	1,78	
	(-0,30)	(-4,88)	(-3,35)	(-3,39)	(0,09)	(-0,05)	(0,00)	(2,92)	(2,51)	(1,19)	(1,77)	
6	-1,10	-4,89	-3,37	-3,55	0,12	0,06	0,00	3,21	2,54	1,18	1,76	
	(-1,14)	(-4,93)	(-3,49)	(-3,62)	(0,14)	(-0,01)	(0,00)	(3,21)	(2,54)	(1,18)	(1,76)	

Fonte: o autor (2020).

Tabela A.18 – Propriedades energéticas, magnéticas e estruturais dos sistemas estudados de  $n\text{SO}/\text{Ir}_n$  ( $n = 4$  e  $6$ ).

$n$	config.	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_{\text{b}}$ (eV)	$E_{\text{ad}}$ (eV)	$E_{\text{int}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{Ir}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{dist}}^{\text{SO}}$ (eV)	$m_{\text{T}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\text{ECN}^{\text{Ir}_n}$	$d_{\text{av}}^{\text{Ir}_n}$ (Å)	$d_{\text{av}}^{\text{S-O}}$ (Å)	$d_{\text{av}}^{\text{S-Ir}}$ (Å)
4	1	0,00	-4,20	-2,82	-3,16	0,34	0,00	0,00	2,17	2,47	1,48	2,07
		(0,00)	(-4,24)	(-2,91)	(-3,24)	(0,33)	(-0,01)	(0,00)	(2,17)	(2,47)	(1,48)	(2,07)
	2	-0,19	-4,22	-3,10	-3,20	0,09	0,00	0,00	2,41	2,49	1,48	2,08
		(-0,17)	(-4,25)	(-3,18)	(-3,30)	(0,12)	(0,00)	(0,00)	(2,41)	(2,49)	(1,48)	(2,08)
3	-0,26	-4,22	-3,22	-3,21	-0,02	0,01	0,00	2,48	2,52	1,48	2,09	
	(-0,21)	(-4,26)	(-3,26)	(-3,28)	(0,02)	(0,00)	(0,00)	(2,48)	(2,51)	(1,48)	(2,09)	
4	-0,34	-4,23	-3,26	-3,28	0,01	0,00	2,00	2,04	2,45	1,48	2,08	
	(-0,30)	(-4,26)	(-3,36)	(-3,32)	(-0,03)	(-0,01)	(2,00)	(2,04)	(2,45)	(1,48)	(2,08)	

1	0,00	-4,39	-2,81	-2,94	0,12	0,01	0,00	2,96	2,49	1,49	2,11
	(0,00)	(-4,44)	(-2,93)	(-3,04)	(0,12)	(-0,01)	(0,00)	(2,96)	(2,49)	(1,49)	(2,11)
2	-0,59	-4,43	-3,01	-3,10	0,09	0,00	0,00	3,83	2,58	1,48	2,09
	(-0,57)	(-4,47)	(-3,13)	(-3,21)	(0,09)	(-0,01)	(0,00)	(3,81)	(2,58)	(1,48)	(2,09)
3	0,61	-4,36	-2,82	-2,93	0,12	0,00	0,00	2,34	2,44	1,49	2,09
	(0,52)	(-4,41)	(-2,91)	(-3,04)	(0,15)	(-0,02)	(0,00)	(2,33)	(2,44)	(1,49)	(2,09)
6 4	0,92	-4,34	-2,83	-3,04	0,19	0,02	0,00	2,90	2,53	1,48	2,12
	(0,94)	(-4,39)	(-2,93)	(-3,12)	(0,19)	(0,00)	(0,00)	(2,90)	(2,52)	(1,48)	(2,12)
5	0,18	-4,38	-2,98	-3,08	0,09	0,00	0,00	2,93	2,50	1,48	2,09
	(0,11)	(-4,44)	(-3,10)	(-3,18)	(0,09)	(-0,01)	(0,00)	(2,93)	(2,50)	(1,48)	(2,09)
6	-0,75	-4,43	-3,15	-3,40	0,19	0,07	0,00	3,46	2,57	1,51	2,09
	(-0,76)	(-4,48)	(-3,25)	(-3,51)	(0,21)	(0,05)	(0,00)	(3,46)	(2,57)	(1,51)	(2,09)
											2,00 <sup>1</sup>
											(2,00) <sup>1</sup>

Fonte: o autor (2020).

<sup>1</sup> Nesta estrutura o átomo de Oxigênio se ligou à nanopartícula.