

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA



MONOGRAFIA

**Investigação Teórica da Adsorção de Moléculas
sobre *Nanocluster* de Óxido de Zircônia**

Isabelle Leão Gomes

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

8 de agosto de 2022

"Quantas chances desperdicei quando
o que eu mais queria era provar pra todo
mundo que eu não precisava provar nada
pra ninguém?"

Renato Russo

Agradecimentos

À minha família, que me auxiliou e me deu suporte durante toda a vida para que eu pudesse estar aqui, fazendo o que eu gosto e vivendo experiências incríveis.

Aos meus amigos, por me darem apoio e estarem comigo sempre que precisei. Especialmente à Clara, Cayo, Sabrina e Mariana, que estiveram 100% presentes na minha vida durante a entrega deste trabalho.

Ao time Handebol CAASO, por tornar a minha semana mais leve e divertida.

A todos os meus professores que me apoiaram a chegar até aqui, sempre partilhando o conhecimento técnico e suas experiências de vida.

Ao meu orientador, Juarez Lopes Ferreira da Silva, que me deu a oportunidade de trabalhar no grupo durante os 3 anos em que realizei iniciação científica.

Aos membros e ex-membros do grupo QTNano que me auxiliaram em laboratório e me compartilharam seus conhecimentos, para a construção do meu: Priscila Felício Sousa e Karla Furtado Andriani.

Ao Instituto de Química de São Carlos pela estrutura e suporte oferecidos durante os anos de graduação. Pelo suporte financeiro concedido pela FAPESP (projeto 2020/05337-7), bem como, à USP e CNPq pela primeira oportunidade de bolsa.

Resumo

A conversão do carbono presente na atmosfera para a redução dos altos níveis de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), apresenta vantagens quando se trata de diminuir os impactos ambientais e permite a transformação dessas moléculas em outras de maior valor agregado, como o metanol (CH_3OH) e o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Essa transformação necessita de catalisadores, considerando que na natureza de tais reações não são favorecidas, assim, o uso de nanopartículas de óxido de zircônia como catalisador para esse fim tornou-se uma opção, devido às suas propriedades catalíticas, de forma que, cálculos de adsorção para moléculas envolvidas na conversão de metano e dióxido de carbono em metanol no nanocluster de zircônia foram realizados através de uma investigação *ab initio* DFT com o funcional de troca e correlação PBE e correções de van der Waals (PBE+TS-vdW/*light-tier2*) conforme implementado no pacote FHI-aims. Como resultado das análises realizadas nas moléculas em fase gasosa: as espécies desidrogenadas CH_n apresentam variação nos comprimentos e nos ângulos de ligação; os comprimentos de ligação das hidroxilas dos álcoois estudados permaneceram constantes assim como os ângulos de ligação; as moléculas H_2 , O_2 , CO e CO_2 possuem geometria linear; as moléculas de CO_2 e CO apresentaram diferença entre os comprimentos de ligação devido à distribuição da respectivas nuvens eletrônicas, assim como para as moléculas de H_2O H_2O_2 , SO_2 , NH_3 e ZrO_2 . Para as análises de adsorção, observou-se que no caso as espécies desidrogenadas CH_n , as energias de adsorção diminuem conforme a redução do número de átomos de H. Outros sistemas analisados como H_2O , OH , CO_2 e H apresentaram coordenações entre seus átomos de oxigênio e os átomos do *nanocluster*, enquanto para o sistema CO, apesar de apresentar energia de adsorção considerável, não apresentou alteração em sua estrutura. Assim, a partir dos resultados obtidos para as adsorções, pode-se afirmar que as energias de adsorção das moléculas calculadas nem sempre estão relacionadas com a estabilidade desses sistemas, de forma que sistemas mais eletronegativos tendem a ser mais estáveis durante a adsorção sobre o nanocluster e que quanto menor o sistema adsorvido, maior é a sua facilidade de interagir com o *nanocluster*, concluindo que o *nanocluster* de óxido de zircônia (ZrO_2)₁₆ [1] é um promissor catalisador para a ativação de moléculas. Fato que pode ser observado com base em outros estudos, em que o (ZrO_2)₁₆ apresenta uma energia de adsorção mais significativa do que quando são usadas outras nanopartículas de metal de transição como catalisador [2, 3].

Abstract

The conversion of carbon present in the atmosphere to the reduction of high levels of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2), has advantages when it comes to reducing environmental impacts and allows the transformation of these molecules in others of greater added value, such as methanol (CH_3OH) and ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). This transformation requires catalysts, considering that in the nature of such reactions they are not favored, thus, the use of zirconia oxide nanoparticles as a catalyst for this purpose has become an option, due to its catalytic properties, so that calculations of adsorption for molecules involved in the conversion of methane and carbon dioxide to methanol in the zirconia nanocluster were performed through an investigation *ab initio* DFT with the exchange and correlation functional PBE and van der Waals corrections (PBE+TS- vdw/*light-tier2*) as implemented in the FHI-aims package. As a result of the analyzes carried out on the molecules in the gas phase: the dehydrogenated species CH_n show variation in bond lengths and angles; the bond lengths of the hydroxyls of the studied alcohols remained constant as well as the bond angles; the molecules H_2 , O_2 , CO and CO_2 have linear geometry; the molecules of CO_2 and CO showed difference between the bond lengths due to the distribution of the respective electron clouds, as well as for the molecules of H_2O H_2O_2 , SO_2 , NH_3 and ZrO_2 . For the adsorption analyses, it was observed that in the case of the dehydrogenated species CH_n , the adsorption energies decrease as the number of H atoms decreases. Other analyzed systems such as H_2O , OH , CO_2 and H showed coordinations between their oxygen atoms and the atoms of the *nanocluster*, while for the system CO , despite having considerable adsorption energy, did not show any change in its structure. Thus, from the results obtained for the adsorptions, it can be stated that the adsorption energies of the calculated molecules are not always related to the stability of these systems, so that more electronegative systems tend to be more stable during adsorption on the nanocluster. and that the smaller the adsorbed system, the greater its ease of interacting with the *nanocluster*, concluding that the zirconia oxide *nanocluster* (ZrO_2)₁₆ [1] is a promising catalyst for the activation of molecules. This fact can be observed based on other studies, in which (ZrO_2)₁₆ has a more significant adsorption energy than when other transition metal nanoparticles are used as a catalyst [2, 3].

Conteúdo

1	Introdução	2
1.1	Porque Estudar Adsorção de Moléculas sobre <i>nanoclusters</i> de Óxidos	2
1.2	Adsorção de Moléculas sobre ZrO_2	3
1.3	Problemas em Aberto	4
1.4	Objetivos	5
2	Metodologia	6
2.1	Problema de Muitos Corpos	6
2.2	Aproximação de Born–Oppenheimer	7
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	8
2.4	Implementação Computacional: <i>Fritz Haber Institute ab initio molecular simulation package</i>	10
2.5	Análises	11
3	Resultados	14
3.0.1	Moléculas em Fase Gasosa	14
3.0.2	Óxido de Zircônia	17
3.0.3	Adsorção Moléculas/ $(\text{ZrO}_2)_{16}$	19
4	Conclusões	26

Capítulo 1

Introdução

1.1 Porque Estudar Adsorção de Moléculas sobre *nanoclusters* de Óxidos

A conversão do carbono presente na atmosfera, para a redução dos altos níveis de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), é uma forma de reduzir os impactos antropogênicos no meio ambiente por meio da transformação destas moléculas em outras de aplicações de maior valor agregado, como o metanol (CH_3OH) e o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Esses gases se encontram em abundância na natureza devido à utilização do gás natural (GN) como combustível. Este é obtido por meio de bolsões de gás natural ou pela queima de combustíveis, sendo um combustível fóssil utilizado em larga escala industrial [4, 5].

As reações de conversão direta do CH_4 e do CO_2 em outros produtos dependem da ativação destas sobre catalisadores, considerando que na natureza, essas reações não são favorecidas, e conforme desenvolvido na seção Problemas em Aberto, a escolha do catalisador é um passo importante para um processo de conversão energeticamente favorável, eficiente e de baixo custo. A ativação e conversão do CH_4 em outras moléculas é desenvolvida em abundância através de nanotubos de titanatos [6] e diversos nanocatalisadores de metais de transição [3, 7]. Dessa forma, há diversas pesquisas envolvendo a investigação de catalisadores para ativação do CH_4 e do CO_2 centradas, principalmente, em nanomateriais devido ao desenvolvimento de técnicas laboratoriais e computacionais que permitem avaliar o desempenho desses catalisadores na conversão dessas moléculas [2, 3].

Assim, nanopartículas (estruturas que apresentam dimensões nanométricas na faixa de 1 e 1000 nm) vem ganhando espaço, sendo largamente utilizadas na área

de catálise devido ao alto desempenho na atividade catalítica proporcionado pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador com base no crescimento da razão área/volume [8, 9]. Assim, o *nanocluster* de óxido de zircônia ((ZrO₂)₁₆) [1], pode ser visto como um material promissor para aplicações em catálise por possuir propriedades catalíticas e podendo ser empregado como catalisador na ativação do CH₄ e do CO₂. Com isso, o (ZrO₂)₁₆ é o foco de estudo deste trabalho, com a atividade deste *nanocluster* sobre diversas moléculas envolvidas nas reações de ativação de CH₄ e CO₂ sendo avaliada visando sua comparação com os demais catalisadores presentes na literatura.colocar como primeiro paragrafo

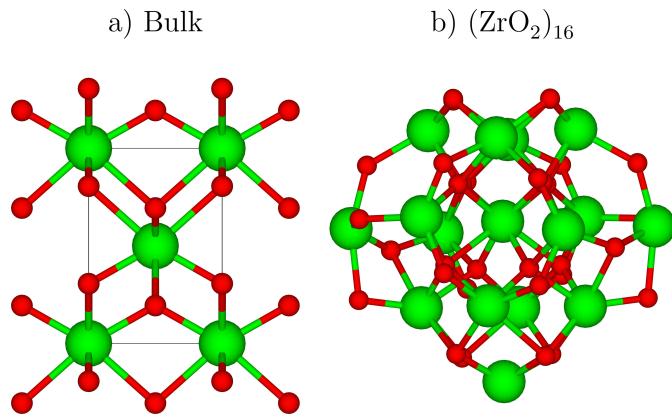
1.2 Adsorção de Moléculas sobre ZrO₂

O zircônio (Zr) é um metal com alto ponto de fusão e é encontrado na natureza na forma do óxido livre (ZrO₂), ou em conjunto com a sílica (ZrO₂·xSiO₂). O ZrO₂ é um material polimórfico que apresenta três estruturas: monoclinica, tetragonal e cúbica, sendo a monoclinica a única estável em temperatura ambiente, de forma que outros óxidos são associados às fases tetragonal e cúbica para proporcionar estabilidade ao sistema. O ZrO₂ possui propriedades como: basicidade e acidez; alta resistência à corrosão; resistência à tração e compressão semelhantes às do aço inoxidável; alta resistência à flexão e tenacidade à fratura; biocompatibilidade; alto ponto de fusão; e baixa condutividade térmica que fazem com que esteja em destaque nas áreas da pesquisa e da indústria, sendo amplamente utilizada em setores da engenharia, medicina, odontologia, tecnologia de cerâmica e catálise [10–12]. Ademais, atualmente, esse óxido apresenta utilidade na isomerização de parafinas, hidrogenação de olefinas ou CO, desidrogenação e desidratação de álcoois, e na ativação e oxidação de substâncias como metano [13].

Assim, a estrutura (ZrO₂)₁₆ [1] foi utilizada neste trabalho, apresentando a maior proporção de locais sub-coordenados, um dos menores *bandgaps* *, uma das menores distâncias entre os átomos do cluster em comparação às outras estruturas, e um diâmetro de 0,93 nm. A caracterização desse *nanocluster* como catalisador foi realizada considerando reações de ativação e adsorção do CH₄ e CO₂, e seus subprodutos de reação, de forma que todas as substâncias estudadas foram: átomos livres (C, H, O, S, N); moléculas envolvidas na conversão de CH_n [14] e CO₂ [15] em CH₃OH [16] e seus derivados (H₂O_n, OH, O₂, CO, CH₃OOH e CH₃CH₂OH), NH₃ e SO₂ (moléculas

*é uma faixa de energia em um sólido onde nenhum estado eletrônico pode existir, representando a diferença de energia entre o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução em isoladores e semicondutores

Figura 1.1: Estruturas do cluster na sua fase tetragonal [19] (a), e o recorte no *nanocluster* $(\text{ZrO}_2)_{16}$ [1] (b).



liberadas na natureza durante o processo de extração do GN) [17, 18].

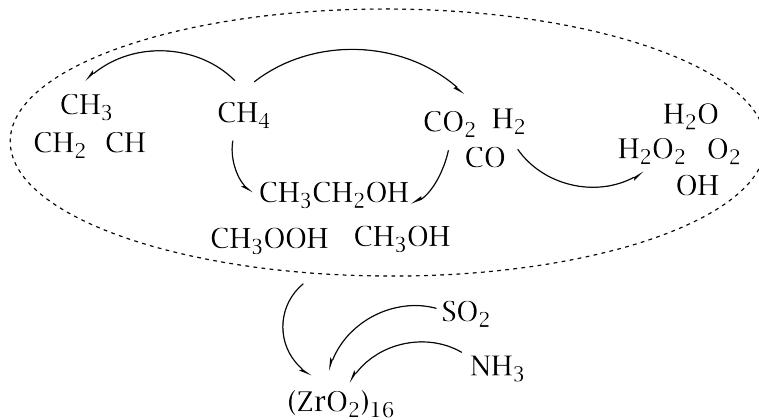
1.3 Problemas em Aberto

Como citado anteriormente, a conversão direta do CH_4 e do CO_2 em outros produtos dependem da ativação destas sobre catalisadores, considerando que na natureza, essas reações não são favoráveis. Assim, fatores como: a geometria tetraédrica, o pK_a elevado da molécula, além da energia de dissociação da ligação C–H ser de 435 kJ mol^{-1} , exigem que para que a conversão do CH_4 ocorra, é necessário um processo chamado de dissociação ou desidrogenação, que consiste em retirar de forma sequencial os átomos de hidrogênio (H) da molécula a fim de diminuir a energia de ativação e se obter as moléculas desidrogenadas CH_n .

Outro empecilho para que a conversão do CH_4 ocorra é a formação de produtos secundários (subprodutos) como CO_2 , H_2O , H_2 e depósitos de carbono (C_n), que reduzem o rendimento reacional devido à falta de seletividade da reação, com a possibilidade de inativar o catalisador por meio da dessorção. Além disso, no caso do CO_2 , sua ativação e conversão é dificultada por uma barreira energética devida à sua elevada estabilidade termodinâmica e cinética.

Com isso, as rotas de ativação do CH_4 e do CO_2 , com a formação de novos compostos, depende do uso de catalisadores para que ocorra com eficiência e seletividade. Assim, as principais moléculas envolvidas nessas reações, Figura 1.2, são alvo deste trabalho para que seja avaliada a eficiência do *nanocluster* de óxido de zircônia como catalisador.

Figura 1.2: Rotas de ativação e conversão do metano e do dióxido de carbono, em diversas moléculas desejadas e seus subprodutos, todos alvos deste trabalho para a adsorção sobre o $(\text{ZrO}_2)_{16}$ [1].



Fonte: Autoria própria.

1.4 Objetivos

O presente trabalho possui como principal objetivo elucidar a adsorção de diversas moléculas sobre o *nanocluster* de óxido de zircônia $(\text{ZrO}_2)_{16}$, através de uma abordagem teórica empregando a teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional Perdew–Burke–Ernzerhof com correções de van der Waals/*light-tier2* através do programa FHI-aims, a fim de avaliar sua capacidade catalisadora sobre essas moléculas.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Problema de Muitos Corpos

A mecânica quântica é uma ferramenta que permite o estudo de átomos, moléculas e sólidos nos seus estados estacionários, por meio da obtenção das propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais desses sistemas. Para sistemas poliatômicos, com muitos elétrons e núcleos, como é o caso de *nanoclusters*, esse estudo é realizado através do desenvolvimento de equações que independem do tempo, aplicando uma separação de variáveis na equação de Schrödinger. Dessa forma, é obtida a Equação de autovalor 2.1, em que ψ é a função de onda, \hat{H} é o operador Hamiltoniano que independe do tempo, E_k é o operador de energia total determinada levando em consideração que os elétrons e os núcleos possuem coordenadas definidas por $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\mathbf{R}_\alpha = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ respectivamente e k é um autoestado:

$$\hat{H}\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_k\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) . \quad (2.1)$$

O operador Hamiltoniano não relativístico \hat{H} é representado pela Equação 2.2 em que \hat{T}_{elec} é o operador de energia cinética dos elétrons; \hat{T}_{nuc} é o operador de energia cinética dos núcleos; $\hat{V}_{elec-elec}(\{\mathbf{r}_i\})$ é o potencial de repulsão entre os elétrons; $\hat{V}_{elec-nuc}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ é o potencial de interação entre núcleos e elétrons; e $\hat{V}_{nuc-nuc}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ é o potencial de interação entre núcleos, sendo as expressões matemáticas dadas pelas Equações 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6, respectivamente.

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{elec-elec}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{elec-nuc}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{nuc-nuc}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) ; \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 ; \hat{T}_{nuc} = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 ; \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{elec-elec}(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} ; \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{elec-nuc}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} ; \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{nuc-nuc}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = \sum_{\alpha=1}^{M_{\alpha}-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^{M_{\beta}} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} . \quad (2.6)$$

Sendo que, m_i é a massa do elétron; M_{α} é a massa do núcleo; \hbar é a constante reduzida de Planck (constante de Planck dividida por 2π); e é a carga fundamental do elétrons; ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e Z_{α} e Z_{β} são os números atômicos dos núcleo.

2.2 Aproximação de Born–Oppenheimer

A solução analítica para a equação de Schrödinger é obtida apenas para sistemas mono-eletônicos, sendo assim, são necessárias aproximações como, por exemplo, a aproximação de Born–Oppenheimer [20]. Esta aproximação leva em consideração que a massa dos elétrons é muito menor do que a massa dos núcleos, de forma que, os núcleos são configurados como partículas fixas e consequentemente, a configuração eletrônica do sistema é ajustada em torno do núcleo. Assim, a cinética do núcleo pode ser considerada constante, visto que a velocidade dos elétrons é maior do que a dos núcleos. Com isso, a função de onda pode ser desacoplada e representada como o produto das funções de onda eletrônica (ϕ_k^{elec}) e nuclear (ψ_k^{nuc}), que são resolvidas separadamente conforme a Equação 2.7:

$$\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = \phi_k^{elec}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}') \psi_k^{nuc}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) . \quad (2.7)$$

Reescrevendo as Equações 2.1 e 2.7, realizando a separação do hamiltoniano total e a aproximação da função de onda, obtém-se as Equações 2.8 e 2.9. Dessa forma, considerando núcleos fixos com energia constante, é possível definir a energia total do sistema durante uma interação atrativa entre núcleos (interação coulombiana), pois esta é obtida pela contribuição energética dos núcleos com relação ao campo elétrico

gerado pelos elétrons, sendo então descrita pela Equação 2.10.

$$\hat{H}_{elec}\phi_k^{elec}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}') = E_k^{elec}(\{\mathbf{R}_\alpha\}')\phi_k^{elec}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}'); \quad (2.8)$$

$$\hat{H}_{nuc}\psi_k^{nuc}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_k^{nuc}(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi_k^{nuc}(\{\mathbf{R}_\alpha\}); \quad (2.9)$$

$$E_k = E_k^{elec}(\{\mathbf{R}_\alpha\}') + \sum_{\alpha=1}^{M_\alpha} \sum_{\beta=\alpha+1}^{M_\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = E_k^{elec}(\{\mathbf{R}_\alpha\}') + E_k^{nuc}(\{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (2.10)$$

Apesar dessa aproximação apresentar falhas quando existe acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos e o desacoplamento da função de onda é conveniente para a resolução desses sistemas [21], todas as análises feitas neste trabalho seguem a aproximação de Born–Oppenheimer.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

O método empregado para a realização desse projeto é o método da DFT, que possui origens no modelo de Thomas–Fermi [22] que predizia que a energia de um sistema pode ser obtida através da densidade. Este ideal de modelo foi desenvolvido primeiramente pelos teoremas de Hohenberg e Kohn, e complementado por Kohn e Sham que descrevem a energia cinética do sistema, começo da idealização da DFT. Assim, a base da DFT formada pela junção dos teoremas de Hohenberg–Kohn (HK) [23] e do formalismo de Kohn–Sham (KS) [24], consiste no mapeamento de um gás de elétrons não-interagentes na presença dos núcleos atômicos, que juntos, utilizam a densidade eletrônica para descrever as propriedades de um sistema com muitos elétrons, abordando os funcionais de troca e correlação eletrônica com as correções de van der Waals e a regra de Hund.

Teoremas de Hohenberg–Kohn: A abordagem conhecida como DFT garante que todas as observáveis físicas de um sistema analisado sejam determinadas exclusivamente a partir da densidade eletrônica, e foi apresentada por HK que utilizaram os dois seguintes teoremas:

- i. Há uma relação unívoca entre o potencial externo gerado pelos núcleos ($V_{ext}(\mathbf{r})$) e a densidade no estado fundamental ($\rho(\mathbf{r})$);
- ii. A energia de qualquer outra densidade eletrônica é maior do que a energia da densidade eletrônica no estado fundamental ($\rho(\mathbf{r})$), sendo assim, pode-se aproximar a energia do estado fundamental minimizando a energia dessa densidade aproximada (método variacional usado pra se obter a equação de KS),

demonstrando que qualquer observável de um sistema quântico estacionário pode ser calculado a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, conforme a Equação 2.11, em que $F_{HK}[\rho]$ é o funcional de Hohenberg-Kohn:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho]. \quad (2.11)$$

Formalismo de Kohn–Sham: Dessa forma, o funcional $F_{HK}[\rho]$ de HK, relacionado à energia cinética do sistema, passou a ser descrito na DFT como uma equação da densidade eletrônica com apenas três variáveis, na qual, a função multi-eletrônica é descrita por uma determinante de Slater a partir dos orbitais de KS (funções de onda mono-eletrônicas para um sistema de elétrons não-interagentes mas que possuem a mesma densidade eletrônica que o sistema real, ϕ_i^{KS}). Assim, os teoremas de HK em conjunto com o formalismo de KS constituem a base da DFT, de forma que os orbitais ($\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$) podem ser obtidos minimizando o funcional da energia total do sistema em relação à densidade eletrônica, obedecendo à conservação do número de partículas. Dessa maneira, podemos escrever a seguinte equação de autovalor, onde: $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo gerado pelos núcleos; $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ são os orbitais de KS obtidos a partir de uma densidade inicial; $\rho(\mathbf{r}')$ é a densidade tentativa; e V_{xc} é o potencial de energia de troca-correlação:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2_i + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}); \quad (2.12)$$

Assim, a energia final do sistema é calculada através de uma repetida sequência desses cálculos que ocorre através de um ciclo autoconsistente que ocorre da seguinte forma: é proposto um valor inicial da densidade eletrônica, sendo possível calcular o potencial efetivo e resolver a equação de KS para se obter uma nova densidade eletrônica. Após esses cálculos, é realizada uma comparação entre o valor proposto (com base nos critérios de convergência) e o valor calculado. Caso estes apresentem grande diferença, o ciclo deve ser realizado novamente, até que o critério (valor proposto) seja satisfeito.

Funcional de Troca e Correlação: Apesar de HK e KS constituírem a base da DFT, é preciso considerar as contribuições de troca e correlação dos elétrons, para obter uma boa precisão para a densidade do estado fundamental de qualquer sistema. Assim, é utilizada neste trabalho, uma resolução para os funcionais de troca e correlação conhecida como funcional Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [25], que considera apenas

as condições energéticas mais significativas ($E_{xc}^{PBE}[\rho(\mathbf{r})]$), em que ($\epsilon_x^{hom}[n((\mathbf{r}))]$) é a densidade de energia de troca de um gás de elétrons homogêneos e o $s(\mathbf{r})$ é o gradiente reduzido adimensional, em que taxa a variação da densidade na escala de comprimento de Fermi local.

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) F_x(s) ; \quad (2.13)$$

Correções de van der Waals: As forças de dispersão de London, são parte do conceito das interações de van der Waals (vdW) [26], forças que descrevem as interações intraatômicas que são responsáveis pela estabilidade dos sistemas (dipolo-dipolo, dipolo-induzido/dipolo-induzido). Porém, mesmo sendo essencial para a descrição de sistemas moleculares, as interações de vdW não são descritas pelo funcional de troca e correlação PBE. Dessa forma, ao considerar as interações de vdW dentro da DFT, temos que a energia total de um sistema pode ser calculada através da soma da energia do sistema calculada por DFT e dessa energia vdW, conforme mostra a Equação 2.14,

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{vdW} ; \quad (2.14)$$

Essa energia da interação de vdW, E_{vdW} , apresenta: (f_{damp}), função de amortecimento para pequenas distâncias em R_{ab} ; e os parâmetros C_6^{ab} e R_{ab}^6 , que são os coeficiente de dispersão pela polaridade do ambiente químico e a distância interatômica, respectivamente, para os pares de átomos a e b ,

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} f_{damp}(R_{ab}, a, b) \frac{C_6^{ab}}{R_{ab}^6} . \quad (2.15)$$

2.4 Implementação Computacional: *Fritz Haber Institute ab initio molecular simulation package*

O software *Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations* (FHI-aims) [27, 28] foi utilizado neste trabalho para calcular as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de sistemas. No programa FHI-aims, as funções de base utilizadas para o cálculo de estrutura eletrônica são funções numéricas centradas nos átomos (*Numeric Atom-Centered Functions*, NAOs) [29], que proporcionam um tratamento preciso, *i.e.* numericamente e homogêneo de todos os elétrons em sistemas periódicos e não-periódicos. Além disso, consideramos trabalhos anteriores do grupo, que realizaram

os mesmos procedimento visando o menor custo computacional combinando precisão com tempo computacional e um conjunto reduzido de funções de base.

Assim, as NAOs podem ser representadas pela Equação 2.16, com $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ representando harmônicos esféricos e $u_k(r)$ sendo uma função radial numericamente determinada a partir da equação radial de Schrödinger, Equação 2.17 onde: $v_k(r)$ é o potencial que modela a função radial e $v_{cut}(r)$ é o potencial que garante que as funções de base e suas derivadas se aproximem de zero, representado pela Equação 2.18,

$$x_k(\mathbf{r}) = \frac{u_k(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi); \quad (2.16)$$

$$\epsilon_k u_k(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_k(r) + v_{cut}(r) \right] u_k(r); \quad (2.17)$$

$$v_{cut}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq r_{on\ set} \\ s \times e^{(\frac{w}{r-r_{on\ set}}) \times \frac{1}{(r-r_{cut})^2}} & r_{on\ set} < r < r_{cut} \\ \infty & r \geq r_{cut} \end{cases}. \quad (2.18)$$

Dessa forma, $v_k(r)$ permite: funções de base dependentes do elemento químico; orbitais moleculares mais polarizados; e controle da convergência e do nível de precisão do cálculo, de forma que a função utilizada neste trabalho é a *light-tier2*. Para isso, é realizado uma integração numérica no código FHI-aims baseada em métodos de discretização via funções de base, em que a integral é fracionada sobre os átomos β que compõem o sistema, de forma que cada fração radial centrada em β apresenta N_r círculos concêntricos que possuem pontos de integração angular e densidade, $w_{r_i\beta}$ sendo baseado na densidade eletrônica do átomo livre, Equação 2.20.

$$\int f(\mathbf{r}) dr \approx \sum_{\beta} \sum_{r_i\beta} w_{r_i\beta} f(r_i\beta); \quad (2.19)$$

$$r(s) = r_{outer} \frac{\log(1 - [\frac{s}{N_r+1}]^2)}{\log(1 - [\frac{N_s}{N_r+1}]^2)}. \quad (2.20)$$

2.5 Análises

Energia Relativa: A energia relativa é um parâmetro de comparação entre sistemas em comum, usada para conferir qual estrutura dentre semelhantes apresenta a menor energia. Assim, comparando sistemas adsorvidos, a estrutura de menor energia é usada como referência e a energia das demais estruturas é subtraída para que seja

analisado quão longe energeticamente essas estão da referência.

$$\Delta E = E_{tot}^{sist. analisado} - E_{tot}^{sist. menorenerg.} . \quad (2.21)$$

Energia de Ligação: A ligação química é determinada pelas forças de atração e repulsão entre os átomos, de forma que, a distância interatômica é conhecida como a distância de equilíbrio que ocorre quando as forças atrativas (Coulombiana) e repulsivas são iguais. Pode-se relacionar essa diferença entre forças atrativas e repulsivas com a energia de ligação, com o cálculo sendo feito considerando a diferença entre a energia total da molécula e a soma das energias totais dos átomos isolados, como mostra a Equação 2.22, de forma que: quando este valor é negativo, necessita-se do fornecimento de energia do meio para que ocorra a quebra da ligação; e quando este valor é positivo, significa que o rompimento desta ligação fornece energia ao meio, sendo uma reação espontânea. Além disso, a magnitude da energia da ligação química diz respeito à força da ligação, quanto maior este valor em módulo, mais intensa é a ligação química e mais forte os átomos interagem entre si.

$$E_b^{(\text{ZrO}_2)_{16}} = (E^{(\text{ZrO}_2)_{16}} - (16E^{\text{Zr}} + 32E^{\text{O}})) / 48 . \quad (2.22)$$

Energia de Adsorção: A energia de adsorção considera a influência das moléculas sobre o *nanocluster* estudado, de forma que ela pode ser dimensionada pela diferença de energia entre o sistema adsorvido e a soma das energias do *nanocluster* e da molécula, conforme a Equação 2.23.

$$E_{ad} = E_{tot}^{mol / (\text{ZrO}_2)_{16}} - (E_{tot}^{mol - relax} + E_{tot}^{(\text{ZrO}_2)_{16} - relax}) ; \quad (2.23)$$

Densidade Eletrônica e Cargas de Hirshfeld: Durante a formação dos orbitais moleculares, há a criação de orbitais ligantes e anti-ligantes (*), o último orbital preenchido por elétrons é chamado de orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*), o primeiro orbital isento de qualquer elétron é chamado de orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), e a diferença destes orbitais é chamada de HOMO-LUMO *gap*. O valor fornecido por esse *gap* de energia rege a intensidade da ligação química, visto que, quanto maior é este valor, mais energia é necessária para mover um elétron do HOMO para o LUMO e por consequência a molécula é mais estável e ligação é mais forte. Dessa forma, a densidade eletrônica pode ser descrita como uma densidade de probabilidade de se encontrar um elétron dentro de um sistema, com

a sua forma variando conforme a eletronegatividade de cada átomo e as interações intramoleculares presentes no sistema. Também foram obtidos os valores da carga Hirshfeld para as moléculas analisadas, que fornece uma partição da densidade eletrônica do sistema, ou seja, fornece a carga efetiva de cada átomo na molécula, de forma que a carga de Hirshfeld para átomos mais eletronegativos é negativa e apresenta uma magnitude maior do que para os demais átomos. Isto ocorre pois a eletronegatividade do átomo contribui para o deslocamento a nuvem eletrônica da molécula para si.

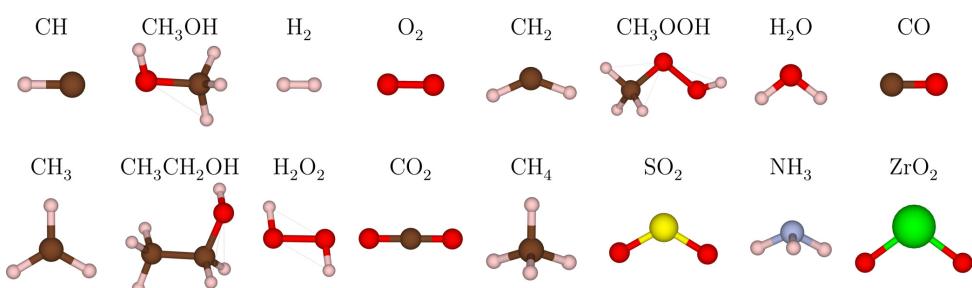
Capítulo 3

Resultados

3.0.1 Moléculas em Fase Gasosa

Em relação à caracterização da atividade do *nanocluster* sobre diversas moléculas envolvidas nas reações de ativação de CH₄ e CO₂, visando sua comparação com os demais catalisadores presentes na literatura, as principais moléculas envolvidas nas reações de conversão de CH₄ e CO₂ foram estudadas em fase gasosa. Para tanto, foram analisados: : comprimento de ligação, angulação, energia de ligação, energias dos orbitais moleculares HOMO, LUMO, a energia HOMO-LUMO *gap* e momento magnético. Os dados obtidos foram dispostos na Tabela 3.1. Análises como as cargas de Hirshfeld e espectro infravermelho foram analisadas e discutidas nos tópicos seguintes. Comparamos os resultados obtidos com outros encontrados na literatura [30], de forma que as pequenas variações encontradas entre estes resultados é devido ao fato do cálculo teórico ser realizado considerando 0 K e no vácuo.

Figura 3.1: Moléculas estudadas neste trabalho.



[†]Para moléculas acima de três átomos distintos, foi medido apenas o comprimento de ligação da hidroxila

[‡]Para moléculas acima de três átomos distintos, foi medido o ângulo de ligação entre a hidroxila e o átomo mais próximo

Tabela 3.1: Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas para as moléculas estudadas neste trabalho: comprimento médio das ligações (d_0)^{*}; ângulo médio das ligações (θ)[†]; energia de ligação por átomo (E_b); energia do orbital HOMO (ϵ_H); energia do orbital LUMO (ϵ_L); energia do HOMO-LUMO gap (E_g) e momento magnético total (m_{tot}).

Moléculas	d_0 (Å)	θ (°)	E_b (eV)	ϵ_H (eV)	ϵ_L (eV)	E_g (eV)	m_{tot} (μ_b)
CH	1,10	-	-1,52	-6,04	-5,08	0,96	3
CH ₂	1,08	135,80	-2,81	-5,69	-3,19	2,49	2
CH ₃	1,09	119,97	-3,36	-5,39	-2,87	2,51	1
CH ₄	1,10	109,45	-3,65	-9,41	0,38	9,78	0
CH ₃ OH	0,97	108,25	-3,76	-6,28	-0,16	6,12	0
CH ₃ OOH	0,98	99,73	-3,56	-5,97	-1,28	4,69	0
CH ₃ CH ₂ OH	0,97	107,99	-3,96	-6,24	-0,15	6,09	0
H ₂	0,75	-	-2,27	-10,33	0,89	11,23	0
O ₂	1,22	-	-3,11	-6,90	-4,59	2,31	2
H ₂ O	0,97	104,30	-3,38	-7,18	-0,51	6,67	0
H ₂ O ₂	0,97	98,28	-3,05	-5,75	-1,60	4,15	0
CO	1,14	-	-5,83	-5,83	-2,03	6,99	0
CO ₂	1,17	-	-6,01	-6,01	-0,47	8,60	0
SO ₂	1,45	119,30	-4,06	-8,05	-4,55	3,50	0
NH ₃	1,02	106,21	-3,27	-6,15	-0,18	5,97	0
ZrO ₂	1,77	106,98	-5,32	-5,32	-3,41	1,91	0

Comprimentos de Ligação e Ângulos: Considerando os conceitos de ligação química, as moléculas estudadas neste trabalho apresentam ligações majoritariamente covalentes. Dessa forma, para as moléculas desidrogenadas CH_n, devido às interações atrativas e repulsivas entre os átomos C–H e H–H, nota-se que para cada átomo de H removido, o comprimento da ligação tende a diminuir de 1,10 Å para 1,08 Å, porém na molécula de CH, esse comprimento aumenta para 1,10 Å. Sendo que o oposto ocorre quando é analisado o ângulo dessas ligações, pois para cada átomo de H removido, a repulsão entre os pares de elétrons livres do C e os átomos de H aumentam, e consequentemente, o ângulo de ligação aumenta.

Para os álcoois estudados, os comprimentos de ligação das hidroxilas permanecem constantes assim como os ângulos de ligação, exceto para o CH₃OOH, o qual apresenta um átomo O vizinho da hidroxila, este ângulo apresenta um valor igual a 99,73°.

Por sua vez, as moléculas de H₂, O₂, CO e CO₂ possuem geometria linear

e portanto, não possuem ângulo de ligação, em contrapartida, o comprimento dessas ligações se dá inteiramente devido às forças atrativas e repulsivas entre os átomos e os pares de elétrons livres. Nas moléculas de CO_2 e CO , a diferença entre os comprimentos de ligação deve-se ao fato da nuvem eletrônica se distribuir uniformemente na molécula de CO_2 , enquanto a nuvem está localizada próximo ao átomo de O na molécula de CO . Nas moléculas de H_2O e H_2O_2 , devido à alta diferença de eletronegatividade entre os átomos de H e O, o comprimento das hidroxilas é reduzido pra menos que 1 Å e a molécula de H_2O , possui geometria angular devido à repulsão entre dois pares de elétrons livres, esse mesmo efeito pode ser observado para as moléculas SO_2 e ZrO_2 . Por fim, a molécula de NH_3 , assim como o CH_4 , apresenta geometria tetraédrica. Porém, o NH_3 , ao contrário do CH_4 possui um par de elétrons livres no átomo de N.

Energia de Ligação: Para as moléculas CH_n , a energia de ligação reduz em módulo de $-3,65\text{ eV}$ a $-1,52\text{ eV}$ conforme a retirada do H, devido à diminuição das interações das densidades eletrônicas dos átomos, evidenciando que a ligação se torna mais fraca e por consequência torna a molécula mais instável conforme o avanço da desidrogenação. No caso dos alcoóis, a energia de ligação indica que as três moléculas são estáveis.

O H_2 quando comparado com as demais moléculas, apresenta uma energia de ligação de $-2,27\text{ eV}$, enquanto a molécula de H_2O apresenta uma energia de ligação de $-3,38\text{ eV}$, sendo maior em módulo pois possui um átomo de oxigênio, que por ser mais eletronegativo, atrai mais fortemente os elétrons para si, de forma que a molécula H_2O_2 apresenta uma energia de ligação ainda menor devido ao átomo extra de O.

O mesmo ocorre quando se compara CO ($-5,83\text{ eV}$) e CO_2 ($-6,01\text{ eV}$), em que, como o CO_2 apresenta uma geometria linear, mas possui um átomo de oxigênio a mais que o CO , sua nuvem eletrônica é mais distribuída garantindo mais estabilidade para a molécula e uma ligação mais forte; assim como no caso da molécula de O_2 , em que a interação entre os átomos é feita por meio de uma ligação dupla. Para as moléculas SO_2 e NH_3 , o óxido apresenta uma energia de ligação maior em módulo pois a diferença de eletronegatividade entre os átomos é maior, e consequentemente, a ligação é mais forte.

Orbitais Moleculares: A teoria dos orbitais moleculares apresenta uma alternativa para a visualização da ligação química, na qual todos os elétrons de valência dos átomos envolvidos influenciam na estabilidade da molécula. Na formação de uma ligação química, os orbitais atômicos deixam de existir formando novos orbitais, os

orbitais moleculares, que apresentam novos níveis de energia e são responsáveis pelas propriedades físico-químicas da molécula formada. Com isso, é possível observar que para as moléculas CH_n , conforme a remoção dos átomos de H mais estável é a molécula, em que o *gap* vai de 9,78 eV até 0,96 eV, e maior é o momento magnético da molécula, de forma que o CH_4 é a única molécula sem elétrons desemparelhados.

No caso dos álcoois, o mais instável é o CH_3OOH , devido à ligação O–O. O mesmo ocorre quando comparada as moléculas H_2O e H_2O_2 , em que o *gap* do H_2O_2 é menor que do H_2O . No caso das moléculas CO e CO_2 , os átomos de O do CO_2 não estão ligados diretamente, em que ambas as ligações C–O são duplas, assim, o CO_2 é mais estável e apresenta um *gap* maior que do CO. A molécula O_2 apresenta um *gap* menor que a molécula H_2 por ser uma molécula paramagnética, apresentando momento magnético igual a 2.

Espectro Infravermelho: Por meio da frequência vibracional, é possível descrever a matéria como uma composição de átomos que vibram e que possuem características de onda, de forma que cada ligação química possui modos vibracionais característicos que podem ser observados no espectro infravermelho. Assim, para estudar as moléculas envolvidas neste trabalho, espectros vibracionais no infravermelhos foram calculados e estão dispostos na Figura 3.2. As moléculas diatômicas homonucleares, não possuem dipolo elétrico, por isso o H_2 e O_2 não possuem espectro na região do infravermelho. Já para as moléculas diatômicas heteronucleares, CH, OH e CO, os espectros na região do infravermelho existem, apresentando um único pico.

Conforme observado nos espectros, as bandas 3650-3100 cm^{-1} são referentes à ligação O–H; 1300-1000 cm^{-1} à ligação C–O dos álcoois; 1050 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} para as ligações C–O de carbonos primários, secundários e terciários respectivamente; e 3000-2840 cm^{-1} das ligações C–H de carbonos terciários [31].

3.0.2 Óxido de Zircônia

A fim de se analisar as propriedades do $(\text{ZrO}_2)_{16}$ e compará-las com o seu óxido ZrO_2 , todas as suas propriedades estruturais e energéticas dispostas na Tabela 3.2 foram analisadas, de forma que:

O óxido de zircônia, ZrO_2 , é composto por 3 átomos que estão conectados por ligações duplas e estão dispostos em uma geometria angular, apresentando uma energia de ligação de $-5,32\text{ eV}$, valor inferior à energia de ligação do *nanocluster*, de $-7,13\text{ eV}$. Isto ocorre pois o *nanocluster* apresenta um valor igual a 2,73 ligações por átomo, permitindo que as coordenações feitas dentro do *nanocluster* tornem o

Figura 3.2: Espectros Vibracionais obtidos para as moléculas CH_2 , CH_3 , CH_4 , CH_3OH , CH_3OOH , $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$, CO_2 , H_2O , H_2O_2 , NH_3 e SO_2 .

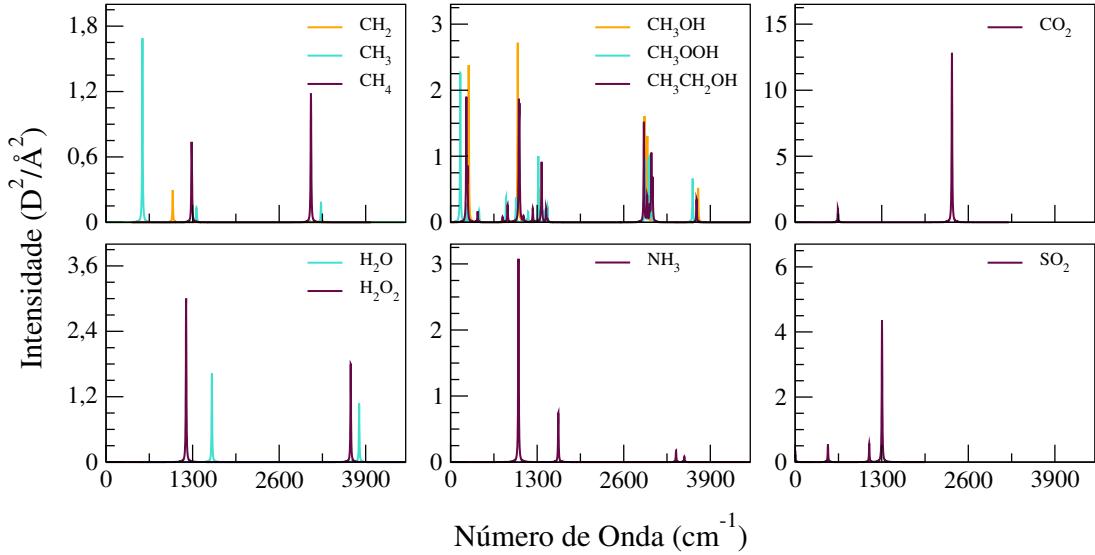


Tabela 3.2: Propriedades estruturais e energéticas para a molécula de óxido de zircônia e o *nanocluster* (ZrO_2)₁₆: energia dos orbitais HOMO (ϵ_H), LUMO (ϵ_L), diferença da energia HOMO-LUMO *gap* (E_g), energia das ligações por átomo (E_b), ângulo médio da ligação (θ), comprimento médio das ligações (d_{av}), número da coordenação efetiva (ECN), comprimento médio das ligações (d_{av}), número total de ligações (N_b), grau de homogeneidade do sistema σ e raio médio do cluster (R_{av}).

Propriedades	ϵ_H (eV)	ϵ_L (eV)	E_g (eV)	E_b (eV)	θ (°)	d_{av} (Å)	ECN	N_b	σ	R_{av} (Å)
ZrO_2	-5,32	-3,41	1,91	-5,32	106,98	1,77	1,33	2	-	-
$(\text{ZrO}_2)_{16}$	-5,49	-4,16	1,33	-7,13	-	2,09	3,93	131	-0,31	4,70

sistema mais estável (1,33 NNN para ZrO_2 e 3,93 NNN para $(\text{ZrO}_2)_{16}$). Além disso, o número de elétrons compartilhados dentro do *nanocluster* é maior do que na molécula isolada, pois nela, a ligação é feita de maneira direcional e localizada, ao contrário do *nanocluster* que possui uma nuvem de densidade eletrônica que envolve todo o sistema.

O parâmetro de ordem química, σ , representa o grau de homogeneidade do sistema e o número de coordenações heteroatômicas ($\text{Zr}-\text{O}$) e homo-atômicas ($\text{O}-\text{O}$) dentro do *nanocluster* (não há interação $\text{Zr}-\text{Zr}$ dentro do cluster). Esse parâmetro diminui conforme o tamanho do *cluster*, e que quando este valor está mais próximo de -1, significa que o número de coordenações dentro do cluster são predominantemente homogêneas, e quando este valor está longe de -1, significa que está ocorrendo a

formação do óxido de zircônia. Assim, é possível dizer que no nosso caso, em que $\sigma = -0,31$, o sistema está longe da distribuição homogênea de ligações ideal de -1 , havendo então um favorecimento das ligações Zr–O e indicando que a estrutura do *nanocluster* permanece como um aglomerado do óxido ZrO₂.

Conforme a Tabela 3.2, as energias dos orbitais HOMO e LUMO apresentam pequenas variações, quando comparado molécula e *nanocluster*: os orbitais moleculares HOMO e LUMO apresentam valores próximos, porém, quando é calculado o HOMO-LUMO *gap*, 1,91 eV para o ZrO₂ e 1,33 eV para o *nanocluster*, a molécula apresenta uma energia cerca de 30% maior que o *nanocluster*. Isso ocorre pois, o *nanocluster* apresenta sobreposição entre os orbitais moleculares, aumentando a interação desses, de forma a diminuir o *gap* de energia a cada sobreposição feita.

O número de coordenação efetiva, ECN, representa o número médio de coordenações que um átomo faz dentro do *nanocluster*, sendo igual a 3,93 NNN (*Number of Nearest Neighbor*) para o *nanocluster*, o comprimento médio de ligação (d_{av}) para o *nanocluster* é igual a 2,09 Å, valor maior que o da molécula ZrO₂, devido às forças repulsivas entre átomos iguais dentro do *nanocluster*; o número total de ligações dentro do *nanocluster* (N_b) igual a 131; e o raio médio do *nanocluster* (R_{av}) igual a 4,70 Å, sendo então um *nanocluster* relativamente pequeno.

3.0.3 Adsorção Moléculas/(ZrO₂)₁₆

Além das moléculas, investigamos os átomos que as compõem para o estudo de adsorção sobre o *nanocluster* de óxido de zircônia, sendo avaliados 21 sistemas no total. Para todos os sistemas, mais de 500 configurações de adsorção foram calculadas e reduzidas a um *set* entre 16 e 30 configurações representativas (Tabela 3.3) com base em um critério de convergência, por meio de uma técnica de clusterização, *k-means* [32], de forma que através do cálculo da energia relativa, somente as de menor energia foram caracterizadas neste trabalho. Com essas configurações representativas, foram calculadas propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais como: energia de adsorção; energia dos orbitais HOMO, LUMO e o HOMO-LUMO *gap*; distâncias entre os átomos de cada molécula/átomo livre com os átomos do cluster; e a distância de ligação entre os átomos da molécula. A partir desses valores, selecionou-se a estrutura de menor energia de cada sistema, com esses dados dispostos na Tabela 3.4.

Parâmetros Energéticos: Conforme os resultados obtidos observou-se que para os sistemas CH_{*n*}, a energia de adsorção diminui conforme a remoção dos átomos de

[†]Para moléculas acima de três átomos distintos, foi medido apenas o comprimento de ligação da hidroxila.

Tabela 3.3: Número total de estruturas calculadas para cada sistema adsorvido ($X/(ZrO_2)_{16}$).

C	CH	CH ₂	CH ₃	CH ₄	CO	CO ₂
30	28	29	28	40	16	16
CH ₃ OH	CH ₃ OOH	CH ₃ CH ₂ OH	H	H ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
18	17	14	16	16	15	17
S	SO ₂	N	NH ₃	O	O ₂	OH
16	17	16	16	16	16	15

hidrogênio, indo de $-1,84\text{ eV}$ para o CH₄ à $-9,22\text{ eV}$ para o CH. Para os alcoóis, a maior energia de adsorção é para o álcool CH₃OOH com $-2,90\text{ eV}$, e o sistema mais fortemente adsorvido é o CH₃OH com $-4,95\text{ eV}$. Considerando os sistemas envolvendo somente os átomos H e O, o átomo O, interagiu mais fortemente com o *nanocluster* do que a molécula O₂. Para as moléculas CO e CO₂, o dióxido apresenta uma energia de adsorção quase 300 vezes maior do que o monóxido. As energias de adsorção do átomo S e da molécula SO₂ sobre o *nanocluster* são muito próximas, diferente de quando é comparado o átomo N com a molécula NH₃, em que o átomo interage mais com o *nanocluster* que a molécula.

Considerando que por se tratar de um *nanocluster* de óxido, a presença de elétrons livres na sua estrutura influenciaria na adsorção e na estabilidade dos sistemas adsorvidos. E conforme o esperado, foi possível analisar que o $(ZrO_2)_{16}$ interage e adsorve mais fortemente sistemas eletronegativos, com mais pares de elétrons livres, do que sistemas apolares ou com baixa diferença de eletronegatividade entre os átomos.

Parâmetros Eletrônicos: Com os cálculos dos sistemas adsorvidos finalizados, também avaliou-se as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, além do HOMO-LUMO *gap*, de forma que quando comparado com as energias de adsorção: para os sistemas CH_{*n*}, o sistema mais estável durante a adsorção é o CH₃, pois este apresenta *gap* de 3,28 eV. Para os alcoóis, o sistema CH₃OOH é o mais instável durante a adsorção considerando a energia do *gap*. Para os sistemas envolvendo somente os átomos H e O, os sistemas mais estáveis energeticamente considerando o *gap* são os O₂, O e H₂O. Para as moléculas CO e CO₂, o CO₂ é o mais estável considerando o *gap* de 3,13 eV. Comparando os sistemas S e SO₂, ambos são igualmente estáveis, e comparando N e NH₃, o átomo apesar de ser mais adsorvido pelo *nanocluster*, apresenta um *gap* menor do que a molécula de NH₃.

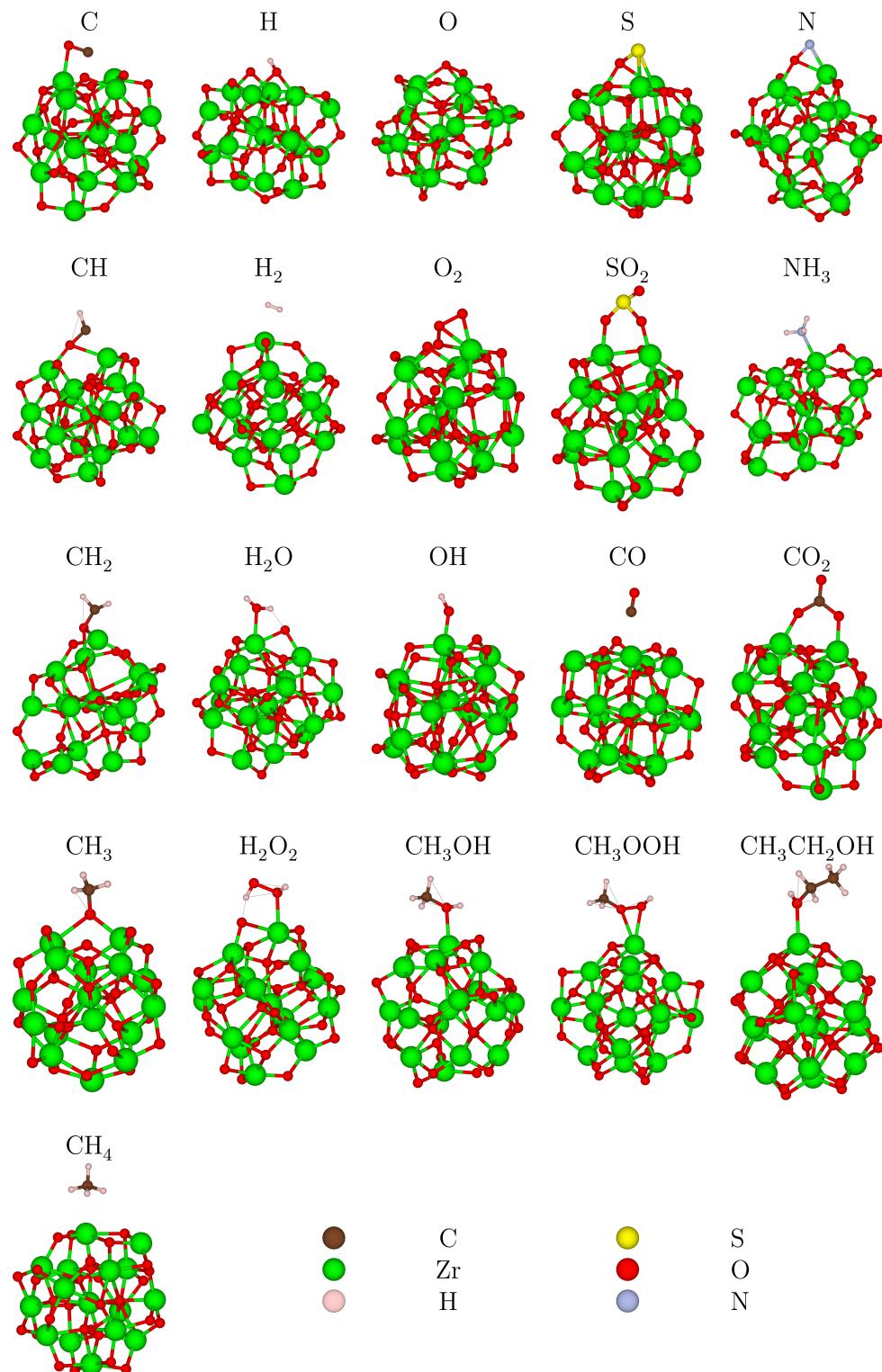
Tabela 3.4: Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas para todas as moléculas estudadas neste trabalho: energia de adsorção (E_{ad}); energia do orbital HOMO (ϵ_H); energia do orbital LUMO (ϵ_L); energia do HOMO-LUMO *gap* (E_g); distância entre os átomos de carbono, nitrogênio ou enxofre da molécula com o átomo de oxigênio do cluster (d_{min}^{X-O}); distância entre os átomos de carbono, nitrogênio ou enxofre da molécula com o átomo de zircônio do cluster (d_{min}^{X-Zr}); distância entre o átomo de hidrogênio da molécula com o átomo de oxigênio do cluster (d_{min}^{H-O}); distância entre o átomo de hidrogênio da molécula com o átomo de zircônio do cluster (d_{min}^{H-Zr}); distância entre o átomo de oxigênio da molécula com o átomo de oxigênio do cluster (d_{min}^{O-O}); distância entre o átomo de oxigênio da molécula com o átomo de zircônio do cluster (d_{min}^{O-Zr}); e o comprimento médio das ligações das moléculas adsorvidas (d_{av}^{atom})[‡]

	E_{ad} (eV)	ϵ_H (eV)	ϵ_L (eV)	E_g (eV)	d_{min}^{X-O} (Å)	d_{min}^{X-Zr} (Å)	d_{min}^{H-O} (Å)	d_{min}^{H-Zr} (Å)	d_{min}^{O-O} (Å)	d_{min}^{O-Zr} (Å)	d_{av}^{atom} (Å)
C	-9,22	-4,46	-3,48	0,98	1,25	2,25	-	-	-	-	-
CH	-8,87	-6,13	-3,74	2,39	1,34	2,17	2,07	3,22	-	-	1,10
CH ₂	-7,62	-5,78	-4,13	1,64	1,44	2,24	2,09	2,97	-	-	1,10
CH ₃	-3,16	-6,28	-2,99	3,28	3,49	2,25	3,46	2,85	-	-	1,10
CH ₄	-1,84	-5,51	-4,13	1,38	3,48	2,76	2,76	2,65	-	-	1,09
CH ₃ OH	-4,95	-6,04	-2,67	3,37	-	-	2,28	2,63	2,72	2,28	0,98
CH ₃ OOH	-2,90	-5,37	-5,12	0,25	-	-	2,64	3,09	3,24	2,43	0,98
CH ₃ CH ₂ OH	-3,05	-5,36	-2,89	2,47	-	-	3,74	2,95	3,28	2,28	0,97
H	-5,30	-4,01	-3,99	0,02	-	-	0,97	2,76	-	-	-
H ₂	-0,34	-5,46	-4,13	1,33	-	-	2,50	2,30	-	-	0,77
O	-7,30	-6,39	-3,01	3,38	-	-	-	-	1,48	2,19	-
O ₂	-5,40	-6,44	-3,07	3,37	-	-	-	-	1,54	2,07	1,45
OH	-3,81	-6,52	-5,32	1,20	-	-	3,45	2,80	3,04	1,95	0,96
H ₂ O	-5,40	-6,44	-3,07	3,37	-	-	1,72	2,39	2,51	2,28	0,97
H ₂ O ₂	-2,86	-5,62	-4,21	1,41	-	-	1,55	2,79	2,55	2,31	0,98
CO	-2,05	-5,54	-4,25	1,29	2,77	2,56	-	-	3,49	3,66	1,13
CO ₂	-5,70	-6,12	-2,99	3,13	1,37	3,02	-	-	2,26	2,04	1,21
S	-7,56	-6,08	-3,11	2,97	1,71	2,56	-	-	-	-	-
SO ₂	-7,98	-5,99	-3,13	2,85	1,61	3,35	-	-	2,49	1,99	1,46
N	-6,46	-5,24	-3,68	1,56	1,36	2,14	-	-	-	-	-
NH ₃	-4,88	-5,79	-3,10	2,68	2,93	2,38	2,95	2,85	-	-	1,02

Pode-se afirmar, a partir desses dados, que as energias de adsorção das moléculas calculadas nem sempre estão relacionadas com a estabilidade desses sistemas, de forma que sistemas mais eletronegativos tendem a ser mais estáveis durante a adsorção sobre o *nanocluster*.

Parâmetros Estruturais: Também observou-se os sítios de adsorção, posição com a qual o sistema se aproxima do *nanocluster* durante a adsorção, de forma que: quando a aproximação ocorre sobre apenas um átomo do nanocluster, dizemos que o sistema

Figura 3.3: Sistemas adsorvidos no *nanocluster* $(\text{ZrO}_2)_{16}$ de menor energia.



está em posição *top*; quando é sobre dois átomos do *nanocluster*, dizemos que a posição é *bridge*; e quando é sobre três átomos do *nanocluster*, dizemos que a posição é *hollow*. Assim, os parâmetros estruturais dos sistema foram analisados:

- Para os sistemas C, CH e CH₂, a adsorção ocorre através da interação do átomo C com o átomo O do *nanocluster*. O C se encontra na posição *hollow*, enquanto o CH e CH₂ estão em *bridge*^{Zr-O}, havendo um pequeno estiramento da ligação C–H de 0,02 Å na molécula CH₂. O CH₃ adsorve através do seu átomo H sobre o átomo Zr do *nanocluster* a uma distância de 2,25 Å, em posição *top*^{Zr}, com estiramento de 0,01 Å da ligação C–H; enquanto a molécula de CH₄ adsorve através do seu átomo H sobre o átomo Zr a uma distância de 2,65 Å, também em posição *top*^{Zr}, mas com o encurtamento da ligação C–H em 0,01 Å;
- Já para os álcoois, o átomos H e O do CH₃OH estão igualmente distantes dos átomos O e Zr respectivamente, podendo-se dizer que a adsorção ocorre em dois pontos do *nanocluster*, com o átomo de oxigênio da molécula na posição *top*^{Zr} e um pequeno estiramento no comprimento de ligação da hidroxila em 0,01 Å. As moléculas CH₃OOH e CH₃CH₂OH adsorveram sobre o *nanocluster* através seus átomos de O com o Zr, a uma distância de 2,43 Å e 2,28 Å, em que a ligação entre os átomos de oxigênio da molécula CH₃OOH se encontra na posição *top*^{Zr} e o átomo de oxigênio da molécula CH₃CH₂OH se encontra na posição *top*^{Zr}, ambas sem alteração no comprimento de ligação da hidroxila;
- O átomo H adsorveu sobre o átomo de O do *nanocluster* à uma distância de uma hidroxila em posição *hollow*; enquanto a molécula H₂ adsorveu sobre o átomo Zr do *nanocluster* à uma distância de 2,30 Å, com um átomo na posição *top*^{Zr} e o outro na posição *bridge*^{Zr-O} e o comprimento da ligação H–H apresentou um aumento de 0,02 Å em relação à molécula isolada. Da mesma forma que o átomo de O adsorveu sobre o átomo O do *nanocluster* em posição *hollow*; enquanto na molécula O₂, um átomo se encontra na posição *top*^{Zr} e o outro na posição *hollow*, adsorvendo sobre o átomo de O do *nanocluster*, com o comprimento de ligação O–O apresentando um estiramento em relação à molécula isolada, indo de 1,22 Å para 1,45 Å;
- No sistema OH, ambos os átomos da molécula se encontram na posição *top*^{Zr} a uma distância de 1,95 Å do átomo de O do *nanocluster*, com o átomo de oxigênio sendo o mais próximo do cluster. O comprimento de ligação O–H apresentou um valor 0,01 Å menor que o da molécula isolada;

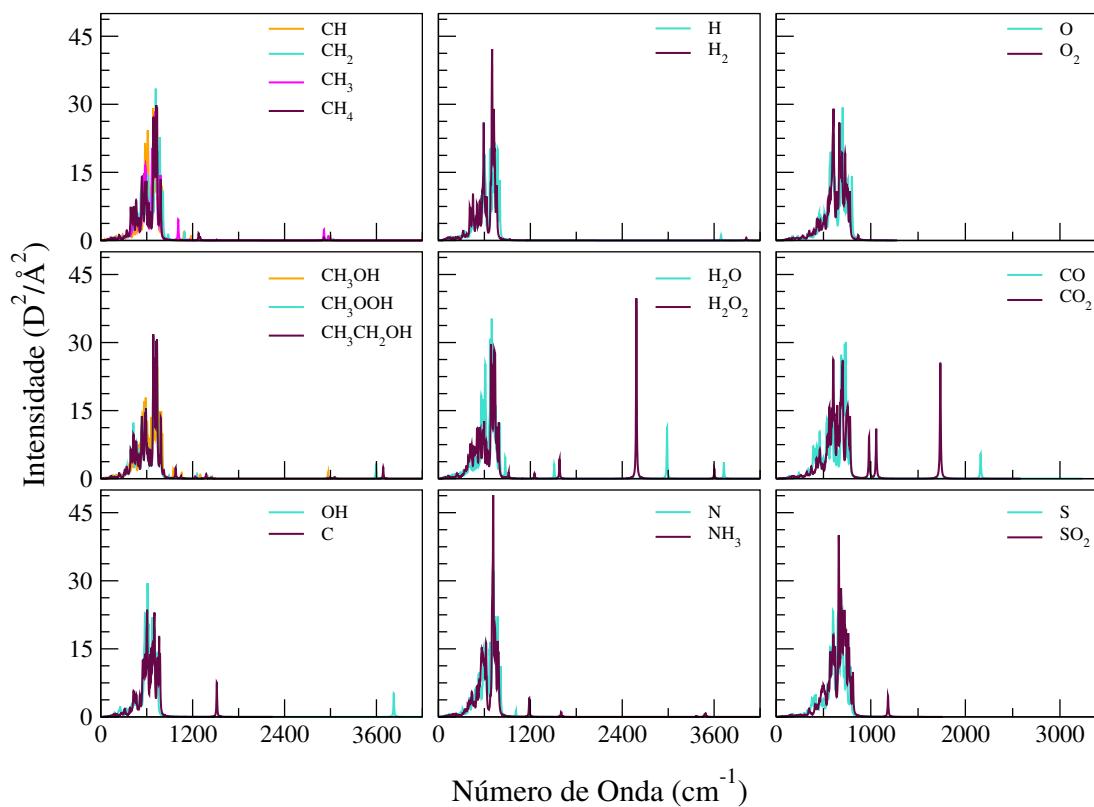
- Os sistemas H_2O e H_2O_2 adsorvem se aproximando do átomo O do *nanocluster* por meio do átomo de O, ambos em posição top^{Zr} . O processo de adsorção não alterou o comprimento de ligação O–H da molécula de água, mas aumentou o ângulo da ligação H–O–H de $104,16^\circ$ (molécula isolada do vácuo) para $108,97^\circ$, enquanto na molécula H_2O_2 , o comprimento da ligação O–H é $0,01\text{ \AA}$ maior que o da molécula isolada e o comprimento da ligação O–O não sofreu alteração após a adsorção;
- No sistema CO, ambos os átomos da molécula se encontram na posição top^{Zr} , com o átomo de carbono sendo o mais próximo do Zr do *nanocluster* com o comprimento de ligação C–O sendo $0,01\text{ \AA}$ menor que na molécula não adsorvida. Já para o CO_2 , a molécula se encontra na posição *hollow*, com a adsorção ocorrendo entre os átomos C da molécula e O do *nanocluster* à uma distância de $1,37\text{ \AA}$. Esse processo de adsorção promoveu a alteração da estrutura linear da molécula para trigonal planar, com o átomo de carbono se associando ao átomo de oxigênio do cluster, alterando o ângulo de $180,00$ para $123,97\text{ \AA}$. Além da mudança de ângulo, o comprimento da ligação C–O aumentou de $1,17\text{ \AA}$ (molécula isolada) para $1,21\text{ \AA}$;
- Tanto o átomo S quanto a molécula SO_2 adsorvem sobre o átomo de O do *nanocluster*, com o sistema S em posição *hollow* e o SO_2 em $bridge^{\text{Zr-Zr}}$, com estiramento da ligação S–O em $0,01\text{ \AA}$; e o átomo N se aproxima do átomo O do *nanocluster* na posição $bridge^{\text{Zr-O}}$; enquanto a molécula NH_3 se aproxima do átomo Zr do cluster à uma distância de $2,38\text{ \AA}$, em posição top^{Zr} , sem alteração no comprimento de ligação N–H da molécula.

Para as adsorções do átomo C e das moléculas CO_2 e SO_2 , ocorreu um efeito chamado *spillover*. O átomo de O do *nanocluster* foi retirado de sua conformação original, saindo da estrutura do *cluster* e se ligando à esses sistemas adsorvidos, provocando uma deformação nas estruturas das moléculas e do *nanocluster*, indicando uma ativação desses sistemas após a adsorção.

Espectro infravermelho: Ademais, para todos os sistemas adsorvidos, foram calculados espectros vibracionais no infravermelho, de forma que em todos os gráficos é notado que há diversas bandas entre 250 e 750cm^{-1} referentes ao espectro no *nanocluster*, com alguns sistemas apresentando intensidades diferentes devido às coordenações feitas entre molécula/ $(\text{ZrO}_2)_{16}$ e às distorções sofridas pelo *nanocluster* durante a adsorção.

A ativação das moléculas indicadas com base na alteração das suas estruturas, considerando mudanças de comprimento e ângulo de ligação, também pode ser observada ao se analisar as bandas nos espectros vibracionais no infravermelho, pois essa ativação influencia nos graus de liberdade dos sistemas adsorvidos. Assim, observou-se que as bandas para os sistemas H_2O e H_2O_2 referentes às ligações OH apresentaram um *redshift* (aumento do número de onda), enquanto os sistemas CH_3OH , CH_3OOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CO_2 , SO_2 e NH_3 apresentaram um *blueshift* (diminuição do número de onda) em bandas características dos moléculas.

Figura 3.4: Espectros infravermelhos para os sistemas adsorvidos de menor energia sobre o *nanocluster* (ZrO_2)₁₆.



Capítulo 4

Conclusões

Com isso, como resultado das análises realizadas para as moléculas conclui-se que: removendo sequencialmente o átomo de hidrogênio da molécula de CH_4 para produzir as espécies desidrogenadas CH_n , os comprimentos da ligação CH tendem a diminuir em 0,01 Å enquanto o ângulo HCH tendem a aumentar. Para os álcoois estudados, os comprimentos de ligação das hidroxilas permanecem constantes assim como os ângulos de ligação, exceto para o CH_3OOH . Para as moléculas H_2 , O_2 , CO e CO_2 que possuem geometria linear, o comprimento dessas ligações é revido às forças atrativas e repulsivas entre os átomos e seus pares de elétrons livres. Para as moléculas de CO_2 e CO , a diferença entre os comprimentos de ligação deve-se à diferença na distribuição da nuvem eletrônica, assim como para as moléculas de H_2O H_2O_2 , SO_2 , NH_3 e ZrO_2 . Devido à alta diferença de eletronegatividade entre os átomos de H e O nas moléculas H_2O H_2O_2 , o comprimento das hidroxilas é de 0,97 Å e a molécula de H_2O possui geometria angular devido a repulsão entre dois pares de elétrons livres, esse mesmo efeito pode ser observado para as moléculas H_2O_2 , SO_2 e NH_3 .

Conforme os resultados das adsorções, observou-se que todos os sistemas adsorvidos apresentaram energias de adsorção bem significativas quando comparados com adsorções sobre metais de transição [2, 3] Isso pode ser explicado levando em consideração a distorção do *nanocluster*, já que para os metais de transição essa distorção normalmente é ínfima. Assim, as moléculas envolvidas na desidrogenação do CH_4 apresentaram energias de adsorção cada vez maior em módulo conforme a retirada dos átomos de H, indo de -1,84 eV no CH_4 para -9,22 eV no CH. Sistemas como H_2O , OH, CO_2 e H apresentaram energias de adsorção menores em módulo quando comparada com as demais durante o processo de adsorção, de forma que todas apresentaram coordenações entre seus átomos de O e os átomos do *nanocluster*. Para as

adsorções do átomo C e das moléculas CO₂ e SO₂, ocorreu um efeito chamado *spillover*, em que o átomo de O do *nanocluster* foi retirado de sua conformação original, saindo da estrutura do *cluster* e se ligando à esses sistemas adsorvidos, provocando uma deformação nas estruturas das moléculas e do *nanocluster*, indicando uma ativação desses sistemas após a adsorção, que também pode ser observada durante a análise dos espectros vibracionais no infravermelho.

Assim, com base nos resultados obtidos na pesquisa deste trabalho, pode-se afirmar que as energias de adsorção das moléculas calculadas nem sempre estão relacionadas com a estabilidade desses sistemas, de forma que sistemas mais eletronegativos tendem a ser mais estáveis durante a adsorção sobre o *nanocluster* e que quanto menor o sistema adsorvido, maior é a sua facilidade de interagir com o *nanocluster* e proporcionar a ativação desse sistema. Conclui-se então, que o *nanocluster* de óxido de zircônia (ZrO₂)₁₆ é candidato a catalisador de reações de ativação e adsorção de moléculas. Fato que pode ser observado com base em outros estudos, em que o (ZrO₂)₁₆ apresenta uma energia de adsorção mais significativa do que quando são usadas nanopartículas de metal de transição como catalisador (Ni₁₃/OH –4,11 eV, Pt₁₃/CH₃CH₂OH –0,84 eV, Ni₁₃/H₂O –0,67 eV) [2, 3].

Bibliografia

- [1] A. R. Puigdollers, F. Illas and G. Pacchioni, Structure and Properties of Zirconia Nanoparticles from Density Functional Theory Calculations, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 4392–4402, DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b12185](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12185).
- [2] L. Zibordi-Besse, *M.Sc. thesis*, Universidade de São Paulo Instituto de Química de São Carlos, 2015.
- [3] K. F. Andriani, J. Mucelini and J. L. F. Da Silva, Methane dehydrogenation on 3d 13-atom transition-metal clusters: A density functional theory investigation combined with Spearman rank correlation analysis, *Fuel*, 2020, **275**, 117790, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117790>.
- [4] E. M. dos Santos, *Gás natural: Estratégias para uma energia nova no Brasil*, Annablume, 1st edn., 2002, vol. 1.
- [5] A. Gioda, Comparação dos Níveis de Poluentes Emitidos pelos Diferentes Combustíveis Utilizado para Combustão e sua Influência no Aquecimento Global, *Quim. Nova*, 2018, **41**, 839 – 848.
- [6] W. F. Monteiro, *Ph.D. thesis*, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2019.
- [7] K. E. A. Batista, V. K. Ocampo-Restrepo, M. D. Soares, M. G. Quiles, M. J. Piotrowski and J. L. F. Da Silva, Ab Initio Investigation of CO₂ Adsorption on 13-Atom 4d Clusters, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2020, **60**, 537–545, DOI: [10.1021/acs.jcim.9b00792](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00792).
- [8] R. de Lima Oliveira, *M.Sc. thesis*, Instituto de Química, University of São Paulo, 2009.

- [9] M. A. e. a. Melo Jr., Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino, *Química Nova*, 2012, **35**, 1872–1878, DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900030>.
- [10] A. G. Saridag S, Tak O, Basic properties and types of zirconia: An overview, *World J Stomatol*, 2013, **2**, 40–47, DOI: <https://dx.doi.org/10.5321/wjs.v2.i3.40>.
- [11] R. de Oliveira Magnago, M. V. dos Reis, P. L. C. Mendonça, C. A. M. Silveira, M. A. de Lima and C. dos Santos, Propriedades de $ZrO_2(Y_2O_3)$ Reciclado Proveniente da Confecção de Próteses Dentárias, *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2015, **20**, 975–981, DOI: [10.1590/s1517-707620150004.0101](https://doi.org/10.1590/s1517-707620150004.0101).
- [12] T. Yamaguchi, Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support, *Catalysis Today*, 1994, **20**, 199–217, DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0).
- [13] F. N. Silva, T. F. B. Moura, A. S. Silva, E. M. J. A. Pallone and A. C. F. M. Costa, Preparação e Caracterização de Catalisadores Ácidos de Zircônia Sulfatada para Aplicação na Esterificação do Óleo de Algodão, *Cerâmica*, 2017, **63**, 402–412, DOI: [10.1590/0366-69132017633672067](https://doi.org/10.1590/0366-69132017633672067).
- [14] F. de Carvalho Muniz, *M.Sc. thesis*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [15] L. F. Rasteiro, R. A. De Sousa, L. H. Vieira, V. K. Ocampo-Restrepo, L. G. Verga, J. M. Assaf, J. L. Da Silva and E. M. Assaf, Insights into the alloy-support synergistic effects for the CO_2 hydrogenation towards methanol on oxide-supported Ni_5Ga_3 catalysts: An experimental and DFT study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **302**, 120842, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120842>.
- [16] M.-Y. He and J. G. Ekerdt, Methanol formation on zirconium dioxide, *Journal of Catalysis*, 1984, **90**, 17–23, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90079-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90079-4).
- [17] A. F. B. Bittencourt, P. C. D. Mendes, G. P. Valença and J. L. F. Da Silva, Acid-base properties of hydroxyapatite(0001) by the adsorption of probe molecules: An ab initio investigation, *Phys. Rev. Materials*, 2021, **5**, 075003, DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.5.075003](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.075003).
- [18] H. Brasil, A. F. Bittencourt, K. C. Yokoo, P. C. Mendes, L. G. Verga, K. F. Andriani, R. Landers, J. L. Da Silva and G. P. Valença, Synthesis modification of hydroxyapatite surface for ethanol conversion: The role of

- the acidic/basic sites ratio, *Journal of Catalysis*, 2021, **404**, 802–813, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.08.050>.
- [19] K. Persson, *Materials Data on ZrO₂ (SG:137) by Materials Project*, 2014, An optional note, DOI: [10.17188/1200956](https://doi.org/10.17188/1200956).
- [20] M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Moleküle, *Annalen der Physik*, 1927, **389**, 457–484, DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [21] J. D. M. et al., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Livraria da Física, 1st edn., 2004, vol. 1.
- [22] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, **23**, 542–548, DOI: [10.1017/S0305004100011683](https://doi.org/10.1017/S0305004100011683).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871, DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [24] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138, DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868, DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [26] S. Kristyán and P. Pulay, Can (semi)local density functional theory account for the London dispersion forces?, *Chemical Physics Letters*, 1994, **229**, 175 – 180, DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01027-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01027-7).
- [27] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter and M. Scheffler, *Ab-Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals*, *Comput. Phys. Commun.*, 2009, **180**, 2175–2196, DOI: [10.1016/j.cpc.2009.06.022](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.06.022).
- [28] V. Havu, V. Blum, P. Havu and M. Scheffler, Efficient $O(N)$ Integration for All-Electron Electronic Structure Calculation Using Numeric Basis Functions, *J. Comput. Phys.*, 2009, **228**, 8367–8379, DOI: [10.1016/j.jcp.2009.08.008](https://doi.org/10.1016/j.jcp.2009.08.008).
-

- [29] F. W. Averill and D. E. Ellis, An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Application to FeCl₄, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 6412–6418, DOI: [10.1063/1.1680020](https://doi.org/10.1063/1.1680020).
- [30] S. W. Benson, III - Bond energies, *Journal of Chemical Education*, 1965, **42**, 502, DOI: [10.1021/ed042p502](https://doi.org/10.1021/ed042p502).
- [31] M. Lopes, Wilson Araújo e Fascio, Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho, *Química Nova*, 2004, **27**, 670–673, DOI: [10.1590/S0100-40422004000400025](https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400025).
- [32] A. Likas, N. Vlassis and J. J. Verbeek, The global k-means clustering algorithm, *Pattern Recognit.*, 2003, **36**, 451–461, DOI: [10.1016/S0031-3203\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0031-3203(02)00060-2).