

## CONFORMAÇÃO GEOMÉTRICA DO CLUSTER DE $\text{Ir}_4$ DO PONTO DE VISTA DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

GLAUCIO R. NAGURNIAK<sup>1</sup>; ÉDER H. SILVA<sup>2</sup>; RENATO L. T. PARREIRA<sup>3</sup>,  
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – glaucio.grn@gmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade de Franca - edersilva3@yahoo.com*

<sup>3</sup>*Universidade de Franca - rtame77@yahoo.com.br*

<sup>4</sup>*Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

Grande atenção tem sido dada para aplicações em catálise heterogênea, onde os clusters de Irídio encontram-se em posição de destaque. Tais sistemas quando aplicados como catalisadores, apresentam propriedades associadas à alta reatividade, alta estabilidade em relação a diversos suportes, alto controle no processo de formação, além de propriedades não-coalescentes (Lu, 2011). Tal cenário, torna os clusters de Ir excelentes catalisadores, superando catalisadores compostos por metais como Pt, Au e Rh (Aydin, 2012; Alexeev, 2000).

No emprego catalítico, clusters de  $\text{Ir}_4$  são gerados através do composto dodecacarbonil-tetra-irídio,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , o qual apresenta estrutura geométrica tetraédrica. Todavia, estudos teóricos têm reportado que o cluster  $\text{Ir}_4$  apresenta estrutura geométrica de um quadrado plano (Stevanovic, 2007). A influência do ambiente químico também foi analisado a nível teórico, com a finalidade de encontrar indícios energéticos que expliquem a inversão da estabilidade entre as conformações tetraédrica e quadrado planar apresentadas pelo cluster de  $\text{Ir}_4$ . Para tal, valeu-se de cálculos destes clusters em superfícies de MgO (100), resultando novamente que a estrutura planar é a mais estável entre as possibilidades (Stevanovic, 2007). Além da presença de uma superfície (MgO), foi investigado teoricamente como a presença de adátomos (H, C, O, CO e OH) influencia a conformação do  $\text{Ir}_4$ . Percebeu-se que os adátomos C e CO invertem a conformação de quadrado planar para tetraedro, porém não foi demonstrado à luz da teoria do orbital molecular, qual é a relação direta entre o adátomo com a estabilidade (Stevanovic, 2010).

Como observado anteriormente, a presença de adátomos influencia a conformação geométrica do cluster de  $\text{Ir}_4$  de uma forma mais expressiva do que a presença de um suporte (superfície metálica), portanto, este trabalho busca caracterizar como a influência do ligante afeta a estabilidade do  $\text{Ir}_4$ . Sendo assim, foi empregado ligantes que tenham uma diversidade química quanto a natureza de seus orbitais moleculares, como os ligantes CO,  $\text{SH}_2$  e  $\text{PH}_3$ . Foi empregado o estado da arte da teoria do funcional da densidade (DFT), onde foi aferido a influência da correção da interação de van der Waals bem como a inclusão dos efeitos relativísticos. Com a finalidade de compreender o que acontece com os orbitais moleculares entre  $\text{Ir}_2\cdots\text{Ir}_2$  que possa estar relacionado com a mudança entre as conformações quadrado planar e tetraedro, foi utilizado a análise de decomposição de energia de interação entre os orbitais naturais de ligação química (EDA-NOCV) (Mitoraj, 2009).

## 2. METODOLOGIA

Os compostos tiveram suas geometrias otimizadas utilizando o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, 1996), com correção de van der Waals (vdW) implementado por Grimme (D3) (Grimme, 2006), e fazendo o tratamento relativístico dos elétrons de caroço através do acoplamento spin-órbita (SOC) (Kolling, 1977). Foram realizados cálculos com funcionais híbridos (DFT+U e HSE) para averiguar os efeitos da localização eletrônica na tentativa de encontrar alguma modificação nas geometrias.

Todos os cálculos foram submetidos no programa *Vienna ab-initio simulation package* (VASP), usando o método '*all-electron projected augmented wave*' (PAW), em uma caixa cúbica de 20,00 Å de lado. A integração na zona de Brillouin foi selecionado somente no ponto gama. Todos os cálculos foram feitos usando uma energia de corte maior (1,2 vezes) do que o recomendado, com a finalidade de garantir a acurácia dos valores de energia.

A EDA-NOCV caracteriza a natureza e a magnitude da interação entre dois fragmentos arbitrários, neste caso  $\text{Ir}_2\cdots\text{Ir}_2$ . O método discretiza quais são as forças que estão associadas à interação molecular, caracterizando o grau de covalência ( $\Delta E_{(\text{orb})}$ ) e o grau iônico ( $\Delta E_{(\text{elst})}$ ) bem como o quanto a correção de dispersão ( $\Delta E_{(\text{disp})}$ ) contribui para a interação, como demonstrado na equação 1:

$$\Delta E_{(\text{int})} = \Delta E_{(\text{elst})} + \Delta E_{(\text{orb})} + \Delta E_{(\text{disp})} \quad (\text{Eq. 1})$$

Todos os cálculos de EDA-NOCV foram feitos no programa ADF usando as geometrias otimizadas pelo método anteriormente descrito, usando o mesmo funcional de troca e correlação, correção relativística (ZORA) e correção de vdW.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Além das conformações mencionadas, foram testadas outras possibilidades de clusters de Irídio contendo 4 átomos, como as conformações borboleta, romboedro, triângulo 'capped', zigzag e linear. Quanto a essas possibilidades de cluster sem nenhum ligante, a conformação quadrado planar demonstrou-se ser de menor energia.

Na Tabela 1 está demonstrada a estabilidade energética ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) aos pares (conformação quadrado planar (sq) e conformação tetraédrica (te)). A interferência do ambiente químico na conformação geométrica torna-se evidente, por exemplo, o ligante CO em diferentes estequiometrias inverte a ordem de estabilidade apresentada pelo cluster  $\text{Ir}_4$  do que aquele que não apresenta nenhum ligante. Os ligantes  $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ , que apresentam 1 e 2 pares de elétrons (respectivamente) demonstraram alterar a estabilidade dos compostos de maneiras diferentes, sendo prevalecida a conformação tetraédrica do cluster  $\text{Ir}_4$  para o primeiro ligante, e a conformação quadrado planar para o segundo.

Tais modificações estruturais podem estar relacionadas com a situação da ligação química que ocorre entre  $\text{Ir}_2\cdots\text{Ir}_2$ , portanto, o método EDA-NOCV foi utilizado no intuito de aferir a natureza e a magnitude desta interação. Percebe-se

que há uma correlação entre os valores de  $\Delta E_{(tot)}$  do sistema e do  $\Delta E_{(int)}$  da interação  $\text{Ir}_2 \cdots \text{Ir}_2$  para os compostos com ligantes CO.

Tabela 1: Energia total relativa (empregando PBE+vdW+SOC) entre os isômeros quadrado planar ( $\text{Ir}_4(\text{sq})$ ) e tetraédrico ( $\text{Ir}_4(\text{te})$ ) ( $\Delta E_{(tot)}$ ); EDA-NOCV (empregando DFT-PBE+vdW+ZORA/TZ2P) da interação  $\text{Ir}_2 \cdots \text{Ir}_2$  ( $\Delta E_{(int)}$ ). Os valores de  $\Delta E_{(tot)}$  e  $\Delta E_{(int)}$  estão eV, enquanto que os valores  $\Delta E_{(\text{elst})} + \Delta E_{(\text{orb})} + \Delta E_{(\text{disp})}$  estão em %.

Sistema	$\Delta E_{(tot)}$	$\Delta E_{(int)}$	$\Delta E_{(\text{elst})}$	$\Delta E_{(\text{orb})}$	$\Delta E_{(\text{disp})}$
$\text{Ir}_4(\text{sq})$	0,00	-9,82	49,68	49,90	0,42
$\text{Ir}_4(\text{te})$	1,50	-8,82	57,30	42,40	0,30
$\text{Ir}_4(\text{CO})_4(\text{sq})$	0,00	-4,28	44,53	54,38	1,09
$\text{Ir}_4(\text{CO})_4(\text{te})$	-1,39	-7,26	62,40	36,67	0,93
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}(\text{sq})$	0,00	-10,56	43,28	54,48	2,24
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}(\text{te})$	-1,76	-11,53	36,91	59,80	3,29
$\text{Ir}_4(\text{PH}_3)_4(\text{sq})$	0,00	-8,76	43,33	55,66	1,01
$\text{Ir}_4(\text{PH}_3)_4(\text{te})$	-0,29	-7,68	64,87	34,09	1,04
$\text{Ir}_4(\text{SH}_2)_4(\text{sq})$	0,00	-9,46	52,90	46,39	0,72
$\text{Ir}_4(\text{SH}_2)_4(\text{te})$	0,71	-7,94	64,37	34,73	0,89

Salienta-se que o *interplay* entre os valores percentuais de  $\Delta E_{(\text{elst})}$  e  $\Delta E_{(\text{orb})}$  caracterizam a interação  $\text{Ir}_2 \cdots \text{Ir}_2$  como sendo covalente com alto grau iônico, exceto para os clusters tetraédricos (te) com os ligantes  $\text{SH}_2$ ,  $\text{PH}_3$  e CO (na estequiometria 1:1) onde o grau de covalência cai para aproximadamente 34 %, indicando um menor recobrimento orbital. A correção de dispersão demonstra-se pouco significativa para o valor de  $\Delta E_{(\text{int})}$  sendo próximo de valores de 1% , exceto nas situações onde a estequiometria do ligante CO é maior (4:1) acarretando em valores de  $\Delta E_{(\text{disp})}$  próximos a 2-3% .

#### 4. CONCLUSÕES

Os cálculos aqui reportados, demonstram como as conformações, tetraédrica e quadrado planar, de clusters de  $\text{Ir}_4$  dependem do ambiente químico onde o mesmo se encontra. Os clusters com os ligantes CO e  $\text{PH}_3$  demonstraram menor energia conformacional na conformação tetraédrica, enquanto que os clusters com os ligantes  $\text{SH}_2$  apresentam a conformação quadrado planar como a de menor energia.

O método EDA-NOCV caracterizou como a interação  $\text{Ir}_2 \cdots \text{Ir}_2$  está relacionada com a estabilidade energética apresentada pelos compostos com e sem ligantes. Para o ligante CO, há uma clara correlação entre  $\Delta E_{(\text{int})}$  e  $\Delta E_{(\text{tot})}$  indicando assim que a presença do ligante interfere na simetria dos orbitais moleculares do par  $\text{Ir}_2 \cdots \text{Ir}_2$ , prevalecendo a estrutura tetraédrica. A influência dos ligantes  $\text{SH}_2$  e  $\text{PH}_3$  não demonstrou-se ser direta como observado para o ligante CO, provavelmente devido aos primeiros apresentarem estrutura eletrônica contendo 1 e 2 pares de elétrons, diferentemente do último. Os dados aqui compilados estão submetidos para publicação no *Physical Chemistry Chemical Physics*, sob o título: *Bare versus Protected Tetrairidium Clusters by Density Functional Theory*.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LU, J.; et al., Supported Molecular Iridium Catalysts: Resolving Effects of Metal Nuclearity and Supports as Ligands. **J. Am. Chem. Soc.**, v.133, p.16186–16195, 2011.
- AYDIN, C.; et al., A "Smart" Catalyst: Sinter Resistant Supported Iridium Clusters Visualized with Electron Microscopy. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.51, p. 5929–5934, 2012.
- ALEXEEV, O.; et al., EXAFS Characterization of Supported Metal-Complex and Metal-Cluster Catalysts Made from Organometallic Precursors **Top. Catal.**, v.10, p.273–293, 2000.
- STEVANOVÍC, V.; et al., Effect of Carbon Adsorption on the Isomer Stability of  $\text{Ir}_4$  Clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v.99, p.165501, 2007.
- STEVANOVÍC, V.; et al., Role of Adsorbed H, C, O, and CO on the Atomic Structure of Free and  $\text{MgO}(100)$ -Supported  $\text{Ir}_4$  Clusters: An ab-Initio Study. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 15653–15660, 2010.
- MITORAJ, M. P.; et al., A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 5, p. 962–975, 2009.
- PERDEW, J. P.; et al., Generalized Gradient Approximation Made Simple **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- GRIMME, S.; et al., Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. **J. Comput. Chem.**, v. 27, p. 1787–1799, 2006.
- KOELLING, et al., A Technique for Relativistic Spin-Polarised Calculations. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 10, p. 3107–3114, 1977.