

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Curso de Engenharia de Materiais



Trabalho de Conclusão de Curso

**Título: Estudo da Interação de Nanoclusters de Níquel e
Nanoestruturas de Carbono via Simulação Computacional**

Autor:

Rafael Magalhães Triani

Pelotas, 2015

Autor

Rafael Magalhães Triani

Estudo da Interação de Nanoclusters de Níquel com Nanoestruturas de Carbono via Simulação Computacional

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas, 2015

Autor

Rafael Magalhães Triani

Título: Estudo da Interação de Nanoclusters de Níquel com
Nanoestruturas de Carbono via Simulação Computacional

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 11/12/2015

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski (Orientador)

Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Maria

.....
Prof. Dr. Cesar Antonio Oropesa Avellaneda

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo

.....
Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Agradecimentos

Primeiro, agradeço ao Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski pela oportunidade de trabalhar em seu grupo, pelos ensinamentos e experiência passados. Também a atenção, comprometimento e paciência (muita). Todos esses fatores foram determinantes para minha evolução e formação profissional.

Agradeço ao Prof. Dr. Juarez Lopez Ferreira da Silva pelas valiosas sugestões, atenção e apoio computacional.

Agradeço ao CENAPAD pela oportunidade de poder realizar os cálculos por meio de seus clusters de computadores.

Agradeço a FAPERGS e ao CNPQ pelo apoio financeiro para a realização das pesquisas.

Agradeço ao Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda pela atenção e pelas risadas.

Também agradeço aos meus amigos Eduardo Knebel e Igor Cherubin, pela amizade e parceria.

Por fim, agradeço aos meus pais José e Neide, meus irmãos Jaqueline e Diego. Sem o amor e confiança da minha família não teria forças!

Muito Obrigado!

“Vincere non è importante, è l'única cosa che conta.”
(Giampiero Boniperti)

Resumo

Triani, Rafael Magalhães. **Estudo da Interação de Nanoclusters de Níquel com Nanoestruturas de Carbono via Simulação Computacional**. 2015. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

Neste trabalho realizamos um estudo da interação de *Nanoclusters* de Níquel (Ni) com estruturas de Carbono por métodos de simulação computacional, com o objetivo de determinar o estado fundamental dos sistemas puros e híbridos e, conseqüentemente, suas propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais. Aplicamos a Teoria do Funcional da Densidade para tais propósitos, sendo essa teoria implementada no código computacional *Vienna Ab Initio Simulation Package*. Primeiramente, focamos em testes de convergência para determinar os detalhes computacionais para cálculos com bom custo-benefício. Nossos resultados indicaram que as propriedades dos *Nanoclusters* de Ni são dependentes do número de átomos do sistema e da forma como se arranjam no espaço. Quando os *clusters* de Ni são adsorvidos sobre as nanoestruturas de Carbono, nanotubos e grafeno, a energia de adsorção varia de acordo com a curvatura dos suportes de Carbono, conseqüentemente, as propriedades dos sistemas híbridos são alteradas. Para os três diâmetros estudados, ou seja, nanotubo (6,0), nanotubos (12,0) e grafeno, verificamos que a ancoragem se dá de maneira mais intensa quanto maior a curvatura do suporte (quanto menor o diâmetro). Dessa forma, nosso estudo fornece condições para entender o comportamento da interação desses sistemas e, assim, aplicá-los futuramente em potenciais aplicações como, por exemplo, dispositivos armazenadores de energia e sensores de moléculas nocivas.

Palavras-chave: Nanoclusters de Níquel; Nanotubos de Carbono; Grafeno; Teoria do Funcional da Densidade; Simulação Computacional.

Abstract

Triani, Rafael Magalhães. **Study of the Interaction of Nickel Nanoclusters with Carbon Nanostructures via Computational Simulation**. 2015. 75 f. Course Conclusion Paper. Bachelor's Degree in Materials Engineering. Department of Materials Engineering, Federal University of Pelotas, Pelotas.

The present work consists of the theoretical study of the Nickel (Ni) nanoclusters interaction with Carbon nanostructures, using computational simulation. Our main goal is to determine the ground state of pure and hybrid systems and hence their energetic, electronic, and structural properties. For this, we have applied the Density Functional Theory as implemented in Vienna Ab Initio Simulation Package. First, we have focused on convergence tests to establish the computational details considering a good relation between cost and benefit. Our results indicated that the properties of Ni nanoclusters are dependent of number of atoms and how they are arranged in space. When Ni clusters are adsorbed on the Carbon nanostructures, nanotubes and graphene, the adsorption energy varies according to the curvature of the support, consequently, the properties of hybrid systems are changed. For the three diameters, i.e., nanotube (6,0), nanotube (12,0), and graphene, we found that anchoring takes place more intensively for greater curvatures (smaller diameters). Thus, our study provides conditions to understand the behavior (and interaction) of these systems and thereby to give perspectives to apply them in future potential applications, e.g., energy storage devices and molecules sensors.

Keywords: Nickel Nanoclusters; Carbon Nanotubes; Graphene; Density Functional Theory; Computational Simulation.

Sumário

1 Introdução.....	pág.9
1.1 Objetivos.....	pág.10
1.2 Motivações.....	pág.11
2 Sistemas escolhidos.....	pág.17
3 Metodologia.....	pág.22
3.1 O problema de muitos corpos e a aproximação de <i>Born</i> <i>Oppenheimer</i>	pág.22
3.2 O método de <i>Hartree</i> e <i>Hartree-Fock</i>	pág.24
3.3 Teoremas de <i>Hohenberg-Kohn</i> e as Equações de <i>Kohn-Sham</i>	pág.27
3.4 Funcional de troca e correlação e método PAW.....	pág.31
3.5 Estrutura cristalina e periodicidade.....	pág.32
4 Resultados.....	pág.37
4.1 <i>Clusters</i> de Ni_n ($n = 2 - 7$ átomos).....	pág.37
4.1.1 Testes para os <i>Clusters</i> de Ni_n	pág.37
4.1.2 Resultados para os <i>Clusters</i> de Ni_n	pág.39
4.2 Nanoestruturas de Carbono.....	pág.46
4.2.1 Testes para NTCs e Grafeno puros.....	pág.46
4.2.2 Resultados para NTCs e Grafeno puros.....	pág.49
4.3 Níquel interagindo com nanoestruturas de Carbono.....	pág.53
4.3.1 Resultados para interação de Níquel com NTC.....	pág.53
4.3.2 Testes para a interação dos <i>Clusters</i> de Ni_n com NTCs e Grafeno.....	pág.57
4.3.3 Resultados para a interação dos <i>Clusters</i> de Ni_n com NTCs e Grafeno.....	pág.62
5 Conclusões.....	pág.67
6 Referências.....	pág.70

1 Introdução

A necessidade em desenvolver novos materiais, ou aprimorar os já existentes, é uma questão que vem tomando grande importância à medida que o consumo de recursos energéticos aumenta mundialmente. Por exemplo, combustíveis fósseis, que são recursos não renováveis, vêm sofrendo grande redução em suas reservas, devido a esse grande aumento no consumo. Além disso, novas fontes de energia como, por exemplo, energia solar, energia eólica, bioenergia e energia nuclear talvez não sejam suficientes para superar essa necessidade (LIU e CHENG, 2005). Assim, a busca por alternativas que possuam ótima relação custo/benefício e que ainda possam ser reutilizadas sem preocupação com seu imediato esgotamento, vêm sendo muito estudadas na área de materiais (LIU e CHENG, 2005). Em outras palavras, devido ao elevado consumo dos recursos existentes, novas alternativas devem ser desenvolvidas visando o desenvolvimento sustentável.

Como alternativa para o problema do consumo energético, as células combustíveis aparecem como candidatas viáveis para superar esses problemas (LIU e CHENG, 2005). Esses dispositivos podem armazenar, por exemplo, moléculas de hidrogênio. Já que, combustíveis a base de H_2 , são considerados candidatos ideais por serem versáteis e por apresentarem grande disponibilidade. Além de serem “compatíveis” ambientalmente, ou seja, produzem zero emissão de poluentes (LIU e CHENG, 2005).

Para acompanhar essa busca por novas formas de gerar energia (seja ela energia solar, energia eólica, bioenergia, energia nuclear ou a base de H_2) setores da indústria investem no desenvolvimento de novas fontes, além dos incentivos feitos por governos de alguns países (LIU e CHENG, 2005). Desse modo, a indústria trabalha na pesquisa e produção para atender essa necessidade de novas alternativas energéticas, além dos compromissos de mercado como, por exemplo, suprir a demanda e cumprir prazos.

Contudo, o setor industrial convive com os perigos ocasionados pelos compostos que são geralmente usados e gerados como, por exemplo, CH_4 e CO_2 , respectivamente (ANCAR e DINCER, 2014). Em outras palavras, as indústrias de processamento químico trabalham com compostos químicos voláteis e nocivos, que podem causar acidentes na própria indústria devido aos compostos inflamáveis ou até prejudicar a saúde humana pela emissão de poluentes na atmosfera, que pode chegar até as grandes cidades.

Dessa forma, detectar espécies químicas em processos gasosos ou na atmosfera é de grande interesse e preocupação. Em relação a, por exemplo, controle de processos, emissão industrial, segurança pública e poluição ambiental (ZHANG; MUBEEN; MYUNG e DESHUSSES, 2008). Logo, para tentar controlar esse perigo gerado pelos compostos gasosos nocivos, são investidos recursos financeiros no uso de sensores de moléculas nocivas. Que são dispositivos que podem detectar vazamentos ou concentrações de espécies químicas como, por exemplo, CO, CO₂, NO e CH₄ (LI; WANG e CAO, 2011).

Portanto, para superar as limitações energéticas de modo que seja possível produzir novas fontes de energia, com segurança e eficiência, o estudo e desenvolvimento de novos materiais por meio da nanoengenharia é uma importante e confiável via de acesso para alcançar esses objetivos. Para tal, materiais carbonosos como nanotubos de carbono (NTCs) e grafeno, assim como, esses sistemas funcionalizados com, por exemplo, *clusters* de metais de transição (MTs), apresentam-se como potenciais candidatos para essas metas.

1.1 Objetivos

O presente trabalho possui como objetivo o estudo de NTCs, grafeno, níquel (Ni) e *clusters* de Ni_n (n = 2 até 7 átomos), visando determinar as propriedades desses materiais na forma pura e também funcionalizados, ou seja, quando da interação dos *clusters* de Ni_n com NTCs e grafeno. Em outras palavras, além de estudar os materiais puros, funcionalizamos os NTCs e o grafeno com os *clusters* de Ni_n, formando ao final um sistema híbrido.

Nesse contexto, objetivamos entender os efeitos da curvatura das estruturas de carbono (NTCs e grafeno) na ancoragem ou adsorção dos *clusters* de Ni_n. Para isso, empregamos NTCs *zig-zags* (6,0) e (12,0) e o grafeno (uma camada do grafite). A utilização de três estruturas de carbono se deu para podermos variar a curvatura do sistema quando da adsorção dos *clusters*, ou seja, utilizamos NTC *zig-zag* (6,0) de maior curvatura (nanotubo de menor diâmetro), NTC *zig-zag* (12,0) de menor curvatura (nanotubo de maior diâmetro) e grafeno que não possui curvatura (superfície plana, com diâmetro infinito).

Dessa forma, buscaremos o entendimento completo desses materiais na forma pura e funcionalizada e buscaremos responder como os efeitos de curvatura afetam na ancoragem e, conseqüentemente, nas propriedades finais desses sistemas híbridos.

Assim, por meio da determinação das propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais desses sistemas híbridos, teremos informações importantes se esses materiais podem ser utilizados em potenciais aplicações práticas como, por exemplo, armazenadores de energia (células combustível baseadas em H_2) e sensores de moléculas nocivas (CO , CO_2 , NO e CH_4).

Para esses estudos, faremos uso de simulação computacional de materiais, ou seja, realizaremos cálculos computacionais baseados na mecânica quântica visando o entendimento atomístico do sistema. Nosso estudo teórico é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) (KOHN e SHAM, 1965), assim como implementada no pacote computacional *Vienna ab-initio Simulation Package* (VASP) (HAFNER, 2008).

1.2 Motivações

Os materiais carbonosos como NTCs e grafeno são conhecidos por suas excelentes propriedades físicas e químicas (HIRSCH, 2002). Por exemplo, os NTCs são reconhecidos por possuírem interessantes propriedades tais como alta condutividade elétrica e térmica, alta estabilidade estrutural e química, ótimas características mecânicas como a resistência à tração. Além disso, possuem grande potencial para serem funcionalizados quimicamente (FILHO e FAGAN, 2007). Deste modo, potenciais aplicações têm sido propostas como, por exemplo, compósitos super-fortes, dispositivos de conversão e armazenamento de energia, sensores químicos e biológicos, assim como, dispositivos nanoeletrônicos (HIRSCH, 2002; BAUGHMAN; ZAKHIDOV e DE HEER, 2002).

No caso do grafeno, este material possui a espessura de um átomo de carbono, sendo muito estável em nanoescala sobre condições ambientes. Além disso, o grafeno vem despertando a atenção em pesquisas ligadas ao desenvolvimento de células solares, aplicações eletroquímicas e fotocatalíticas, onde muitos trabalhos enfatizam o uso do grafeno em dispositivos de armazenagem de energia, principalmente em células solares (WEI e KIVIOJA, 2013).

Porém, os NTCs e o grafeno, mesmo apresentando propriedades interessantes na forma pura, quando expostos a certas situações de trabalho não exibem grande eficiência e, quando expostos a condições de ambiente desfavoráveis, podem apresentar perdas em suas propriedades originais (LI et al., 2011; LIU e CHENG, 2005; WEI e KIVIOJA,

2013; RANDVIIR et al., 2014; VOLDER et al., 2013). Nesse sentido, pode-se dizer que esses materiais podem apresentar limitações de uso em aplicações práticas de engenharia, quando na forma pura.

Desta forma, a funcionalização surge como alternativa para que os NTCs e o grafeno possam ser utilizados em determinadas aplicações, ou seja, a funcionalização desses materiais ajuda na superação de limites impostos por variáveis de trabalho ou de ambiente, adequando e, geralmente, aumentando a eficiência e o rendimento desses sistemas. Além disso, a funcionalização consiste em uma maneira de aproveitar as características boas dos NTCs e grafeno, sem perder as propriedades originais. O mesmo vale para o material funcionalizador, ou seja, tem-se um efeito “potencializador” no sistema combinado (híbrido) que, geralmente, intensifica as propriedades do sistema, criando uma situação de sinergismo.

Existem na literatura trabalhos teóricos e/ou experimentais que funcionalizam NTCs e grafeno com átomos ou *clusters* metálicos (VERDINELLI et al., 2014; DAG et al., 2005; LEE et al., 2006; LIU et al., 2014; BITTENCOURT et al., 2007) Seja pelo processo de decorar, adsorvendo um ou vários átomos metálicos sobre esses sistemas, ou pela adsorção de um ou mais *clusters* metálicos sobre NTCs e grafeno.

No trabalho de Yildirim e Ciraci (2005) foram realizados estudos teóricos sobre adsorção de moléculas de H_2 sobre um único átomo de Ti, onde esse átomo metálico estava ligado sobre a superfície externa de um NTC (8,0). Os resultados apresentaram que a primeira adsorção de H_2 sobre Ti é do tipo dissociativa, as adsorções subsequentes são do tipo moleculares, podendo o Ti, ao final do processo de interação, adsorver um total de aproximadamente 8 wt% de moléculas de H_2 . Tal trabalho fornece, assim, informações para potenciais aplicações desses materiais no processo de armazenamento de energia.

Em 2011, Li e colaboradores estudaram a adsorção de moléculas de CO e NO sobre um único átomo de Pt (e depois de Pd) ligado a um NTC (8,0). Os resultados mostraram que os metais usados exibem forte afinidade com as moléculas de gás que são adsorvidas, onde essas moléculas são quimioadsorvidas, com grande energia de ligação e elevada transferência de carga eletrônica. Dessa forma, conseguiram constatar que as adsorções dessas moléculas podem afetar a condutância desses materiais. Em um dos casos, houve alteração das propriedades magnéticas do NTC. Desse modo, tais resultados representam informações sobre as propriedades e alterações de propriedades do sistema híbrido quando interagindo com moléculas, o que pode acarretar em grande

possibilidades de aplicações em dispositivos sensores de moléculas (CO e NO).

Além de aplicações que envolvem um único átomo metálico ligado aos NTCs, há também trabalhos que estudam as potenciais aplicações tecnológicas envolvendo *nanoclusters* metálicos ancorados sobre NTCs (CUONG et al., 2009; CORNELIO et al., 2013). Por exemplo, Dag e colaboradores (2005) estudaram a adsorção de moléculas de H_2 sobre um único átomo de Pt e, também, sobre pequenos *clusters* de Pt_n ($n = 2$ e 3 átomos) ancorados sobre NTC (8,0). Os resultados apontaram que a molécula de H_2 é quimioadsorvida sobre os pequenos *nanoclusters* de Pt. Contudo, após a adsorção, ocorre a dissociação da molécula de hidrogênio, com a separação da molécula em dois átomos de hidrogênio. Desse modo, esse estudo fornece noções intuitivas sobre a dissociação da molécula de H_2 quando adsorvida sobre o sistema constituído por Pt_n ($n = 2 - 3$ átomos) sobre NTC (8,0). Consequentemente, mostra-se tal sistema como não-ideal para armazenagem de energia.

Zanolli e Charlier (2012) realizaram uma investigação sobre a variação do magnetismo (momento magnético total) do sistema combinado, constituído inicialmente por *clusters* de Ni_{13} adsorvido sobre um NTC *armchair* (5,5) e, depois, por *clusters* de Pt_{13} adsorvidos também sobre NTCs *armchair* (5,5). Os autores encontraram que a presença do *cluster* sobre o NTC dá origem a uma significativa magnetização no nanotubo. Além disso, a medida que a molécula nociva de benzeno é adsorvida pelos *clusters*, o momento magnético total (m_T) se altera drasticamente. As alterações do m_T são detectadas por sensores magnéticos que captam pequenas mudanças. Desse modo, tal estudo evidencia uma potencial aplicação do sistema híbrido como sensores de moléculas de benzeno.

Assim como para os NTCs, a funcionalização do grafeno por *clusters* metálicos, para potenciais aplicações, também é estudada (QI et al., 2015; SAHOO et al., 2014). Como exemplo, Cabria e colaboradores (2012) estudaram a adsorção de moléculas de H_2 sobre *nanoclusters* de Pd_n ($n = 1 - 6$ átomos) ligados a uma folha de grafeno. Eles observaram que dependendo das localizações da molécula de H_2 e sua orientação com respeito ao *cluster* de Pd_n , essa interação cria estados ativos de adsorção e, também, estados dissociativos, consequentemente, a molécula de H_2 pode ser adsorvida sem se dissociar ou ser adsorvida e em seguida sofrer dissociação.

No trabalho de Liu e colaboradores (2014) evidencia-se que é possível aumentar o momento magnético dos *nanoclusters* de Mn_7 , quando adsorvidos sobre o grafeno. Sendo esse aumento de $1 \mu_B$ (de $5 \mu_B$ para $6 \mu_B$). Sendo que no grafeno, os *nanoclusters* induzem aproximadamente $0,3 \mu_B$, conduzindo a um aumento de momento magnético do

sistema híbrido de 1,3 μ_B . Dessa forma, o momento magnético total é maior em 26% em relação ao Mn sozinho, viabilizando aplicações em dispositivos magnéticos.

Ademais, a escolha por funcionalizar os materiais carbonosos com *nanoclusters* de metais de transição deve-se também à grande diversidade estrutural dos *clusters*, ou seja, os *nanoclusters* podem assumir variados arranjos geométricos, que dão a cada um deles, distintas propriedades sobre os demais. Por exemplo, para aplicações em armazenadores de energia baseados em H₂ e aplicações como sensores de moléculas nocivas, utilizar *clusters* aumenta as possibilidades de adsorção, devido aos vários sítios de adsorção existentes nos *nanoclusters*, sendo de grande relevância a variabilidade de geometrias possíveis para um mesmo tamanho de *nanocluster*.

Assim, funcionalizar NTCs e o grafeno através do processo de decorar com alguns átomos metálicos, melhora a capacidade de armazenamento e a seletividade do sistema combinado. No entanto, existe um limite de átomos metálicos para o qual tal processo é interessante. Esse limite existente pode ser superado pela funcionalização dos NTCs e grafeno com *nanoclusters*. Combinado a isso, temos o fato de que *nanoclusters* de tamanho reduzido podem apresentar propriedades novas e/ou distintas em comparação aos materiais macroscópicos *bulk* (BALETTTO e FERRANDO, 2005).

Na literatura são encontrados estudos para aplicações, principalmente, relacionadas com as adsorções de H₂ (armazenagem energética) e com aplicações no campo de sensores. Assim, geralmente, estudam-se elementos de metais de transição (MT) combinados com as estruturas de carbono, onde grande destaque é dado para Pt e Pd, funcionalizações tanto com um único átomo, como também, com *nanoclusters*.

Diferentemente dos estudos teóricos, trabalhos experimentais fazem uso de elementos de MTs não tão caros como, por exemplo, V, Co e Ni, que são elementos ideais para aplicações em catálise, assim como reportado por Lin e colaboradores (2011). Os trabalhos experimentais que fazem uso dos MTs citados, justificam que Pt e Pd possuem um alto preço e baixa disponibilidade (RATHER e NAHM, 2014).

Lin e colaboradores (2011) reportam que a quantidade de H₂ adsorvido pelo sistema Ni + NTC aumenta para um máximo de 1,24 wt% com o aumento da quantidade de Ni, sendo três vezes maior do que para o tubo puro. Porém, o benefício de funcionalizar com partículas de Ni diminui quando a quantidade de Ni excede 15,6 wt%, desaparecendo quando o valor chega a 25,3 wt%.

Desse modo, nossa justificativa para a utilização de Ni reside no fato do mesmo possuir um baixo custo e maior disponibilidade, comparado aos elementos Pt e Pd, que

são geralmente estudados teoricamente para aplicações em armazenamento de H_2 e como dispositivos sensores de moléculas nocivas. Além disso, o Ni apresenta propriedades especiais com relação a sua reatividade. Por exemplo, no trabalho de Ananikov (2015), mostra-se que o Ni pode ser empregado a situações realísticas, mantendo sua atividade por longo tempo. Boa característica para aplicações onde a reversibilidade do sistema é requisito fundamental.

Além disso, o Ni apresenta forte interação com o elemento C, essa interação é maior que as interações Pt-C e Pd-C, isso nos dá uma noção intuitiva sobre a possibilidade de uma ótima adsorção dos *clusters* com o substrato (ANANIKOV, 2015). Assim, conforme Watson e colaboradores (2001) o Ni apresenta alto grau de isomerização, onde o grau diminui pela seguinte ordem $Pd > Ni > Rh > Ru > Os = Pt$. Dessa forma, o Ni se mostra como uma boa alternativa para reações catalíticas, não sendo apenas uma alternativa barata frente aos metais nobres, mas sim, uma boa alternativa em relação ao rendimento e propriedades catalíticas.

Assim, temos boas motivações para funcionalizar os NTCs e o grafeno com *nanoclusters* de Ni. Porém, antes de pensarmos em qualquer tipo de aplicação, seja ela para armazenagem de H_2 ou para dispositivos sensores, devemos buscar o entendimento da interação dos *nanoclusters* com os NTCs e o grafeno. Desse modo, devemos buscar respostas para os questionamentos que envolvem essas interações, ou seja, a intensidade das adsorções dos *nanoclusters* sobre os NTCs e o grafeno é suficiente para ancorar os *clusters* sobre esses materiais carbonosos? A magnitude da ancoragem sobre os NTCs e o grafeno pode alterar a forma dos *nanoclusters* e, conseqüentemente, suas propriedades? Os NTCs *zig-zag* são semicondutores e de gap estreito (KANAMITSU e SAITO, 2002), suas propriedades são alteradas com as adsorções? Além disso, os NTCs conseguem manter os *clusters* de Ni ancorados, evitando a coalescência? E, finalmente, os efeitos de curvatura dos NTCs podem desempenhar alguma alteração significativa na ancoragem dos *nanoclusters* comparado ao grafeno? Se sim, qual o comportamento do sistema híbrido em relação as suas propriedades, devido a esses efeitos de curvatura?

Dessa forma, para responder essas questões realizamos o estudo atomístico desses sistemas através de simulações computacionais. Esperamos que tal estudo possa fornecer importantes informações da interação dos *clusters* de Ni com NTCs e grafeno, para que possam, futuramente, auxiliar no estudo e desenvolvimento de aplicações nos campos de armazenagem energética e no campo de sensores. Para isso, primeiro realizamos o estudo dos sistemas separados (puros), ou seja, realizamos cálculos de

primeiros princípios para determinar o estado fundamental e, conseqüentemente, as propriedades dos sistemas em separado e, posteriormente, procedemos com o estudo das interações dos *nanoclusters* com NTCs e grafeno.

2 Sistemas escolhidos

O carbono (C) é o quarto elemento mais abundante da Terra e, com ele, pode-se formar várias estruturas, entre elas, os NTCs e o grafeno. O átomo de carbono possui a capacidade de se combinar com outros elementos, devido a sua propriedade de formar orbitais híbridos, onde orbitais subatômicos hibridizam para formar orbitais de menor energia. O C possui número atômico 6, seus elétrons ocupam os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$, onde os 4 primeiros elétrons estão emparelhados e os dois últimos estão desemparelhados. O desemparelhamento dos elétrons de C, na presença de outros elementos, leva à formação de estados híbridos, que minimizam a energia total do sistema. Dessa forma, o C é um elemento que apresenta versatilidade para se combinar com outros elementos e inclusive com ele mesmo, formando materiais polimórficos, ou seja, materiais que possuem a mesma constituição química, mas que diferem no arranjo dos átomos em sua estrutura geométrica como, por exemplo, o grafite, diamante, fulerenos, NTCs e grafeno (CALLISTER, 2007).

O grafeno é constituído por uma monocamada de átomos de C, ligados uns aos outros, de maneira a formarem um conjunto de hexágonos. Conforme o trabalho de Da Fonseca (2011, p.15) “a estrutura hexagonal formada pelos átomos de carbono implica que a ligação química entre eles é aquela formada pela hibridização sp^2 dos orbitais s e p”. Assim, os três elétrons de valência do C constituem as três ligações do tipo sp^2 e o quarto átomo ocupa o orbital p_z formando ligações $\pi-\pi$, sendo este elétron o principal responsável pelas propriedades do grafeno. A estrutura do grafeno é apresentada na Figura 1.

Os NTCs assumem a forma de tubo devido ao enrolamento das camadas de grafeno, podendo formar NTCs de parede única (uma folha de grafeno enrolada) ou paredes múltiplas (várias folhas de grafeno enroladas concêntricamente). A forma como as camadas de grafeno são enroladas determina o tipo de nanotubo, podendo ser *zig-zag*, *armchair* ou quiral que, por sua vez, influencia em suas propriedades eletrônicas (FAGAN, 2003).

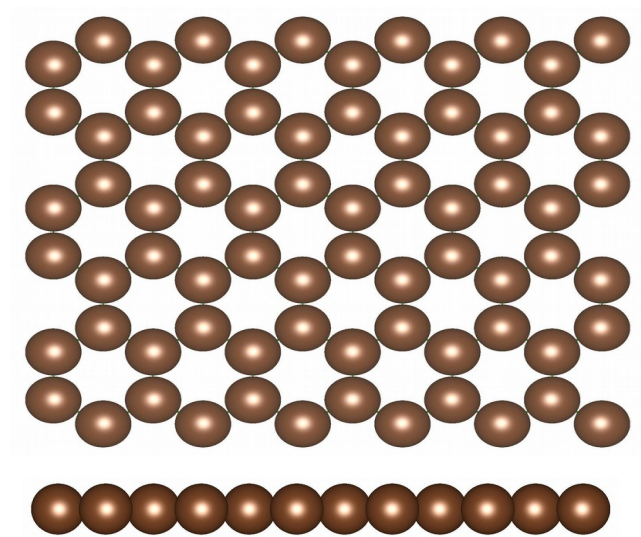


Figura 1 – Estrutura do grafeno, vista superior e de perfil, respectivamente.

Dessa forma, dependendo do enrolamento, os NTCs podem ter diferentes quiralidades (*zig-zag*, *armchair* ou quiral). A quiralidade e a curvatura (relacionada diretamente ao diâmetro do tubo) influenciam no comportamento das propriedades dos NTCs. Por exemplo, os nanotubos *armchair* apresentam propriedade metálica (condutora), já os nanotubos *zig-zag* geralmente são semicondutores, porém, com alguns NTCs sendo semicondutores de gap estreito (semi-metálicos). Tanto NTCs *armchair* quanto *zig-zag* são aquirais, porém, pode-se construir os nanotubos quirais, que são todos semicondutores. A Figura 2 apresenta a estrutura desses NTCs:

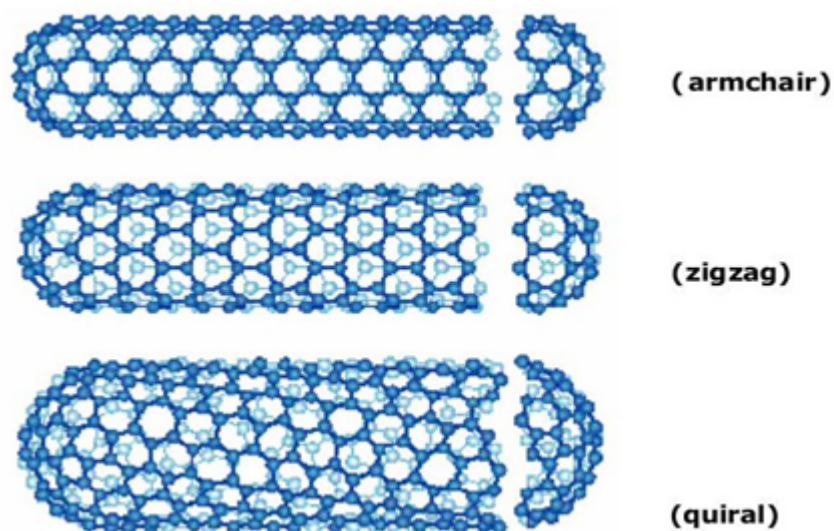


Figura 2 – Possíveis estruturas dos nanotubos de carbono.

Fonte: Ferreira, 2003, p. 3.

Além dos NTCs e grafeno, nesse trabalho, estudamos também os *clusters* metálicos, sendo esses *clusters* definidos como aglomerados de poucos átomos até dezenas de átomos. Onde suas propriedades são fortemente dependentes do número de constituintes e como esses átomos se arranjam no espaço (ALONSO, 2005). Na Figura 3 mostra-se um exemplo de *cluster* metálico.

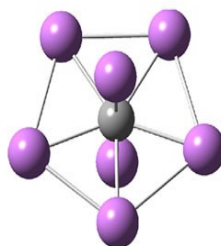


Figura 3 – *Cluster* de carbono (esfera escura) e titânio (esfera roxa).

Fonte: Gao et al., 2012, p. 2264.

Os *clusters* possuem uma grande razão de área superficial por volume, o que lhes confere excelentes propriedades catalíticas em relação ao seu *bulk* (cristal), além de apreciáveis propriedades magnéticas (KESSLER e DOMÍNGUEZ, 2015). Desse modo, é de se esperar que esses materiais sejam promissores para aplicações na área de catálise e na área de eletrônica (dadas as propriedades magnéticas) sendo interessantes como, por exemplo, dispositivos sensores e na spintrônica (ZANOLLI e CHARLIER, 2012).

Portanto, no presente trabalho, estudamos esses materiais separados, NTCs, grafeno e *clusters* de Ni e, também, interagindo um com o outro, ou seja, *clusters* de Ni adsorvidos sobre NTCs *zig-zag* e grafeno. Como dito anteriormente, o objetivo é determinar as propriedades físicas e químicas desses materiais e gerar o entendimento em relação a suas características finais. Também, como eles podem ser futuramente empregados em aplicações práticas. Em outras palavras, o estudo servirá como um gerador de conhecimento para o estado da arte desses materiais.

Com relação as interações desses sistemas entre si, existem estudos experimentais que revelam uma dependência das propriedades em relação ao tamanho da partícula e a curvatura de superfície dos NTCs, ou seja, para baixa curvatura verifica-se que a atividade catalítica diminui (CORNÉLIO et al., 2013). Além disso, partículas metálicas podem alterar a condutância de NTCs, isso é proveniente de interações que acontecem nas ligações que envolvem mistura de níveis eletrônicos. Tais interações são responsáveis pela fixação das nanopartículas sobre a superfície, o que reduz a

mobilidade (STAYKOV et al., 2014).

A baixa mobilidade é um fator que auxilia na diminuição da coalescência das nanopartículas em agregados maiores, aumentando o tempo de vida dos *clusters* de determinado tamanho. *Clusters* metálicos são conhecidos pela alta reatividade e mobilidade que favorece a formação de partículas maiores, no entanto, tal fato faz com que muitas das propriedades catalíticas (dependentes do tamanho) sejam perdidas devido a coalescência das nanopartículas.

Obter *clusters* cada vez menores, por meio de procedimentos experimentais, torna-se complicado na ausência de um suporte que forneça estabilidade suficiente aos *clusters* de MTs. Como sugerido, NTCs podem atuar como suportes, fornecendo a estabilidade necessária aos pequenos agregados.

Como citado anteriormente, existe a dependência do tamanho da partícula em relação à curvatura dos tubos, isso sugere que o diâmetro do tubo é o parâmetro que deve ser controlado. Pois, como foi mostrado em (STAYKOV et al., 2014) aumentando o diâmetro do tubo, diminui-se a curvatura do tubo, ao mesmo tempo que para a adsorção de Pd₁₃ a densidade eletrônica é significativamente reduzida em uma ordem de grandeza, começando do NTC (6,0) passando por NTC (9,0), (12,0), (18,0) e quase desaparecendo na folha de grafeno. O que explica também, o fato da energia de ligação diminuir com o aumento do diâmetro do tubo, assim, ligações fortes são formadas no Pd₁₃.

Para concluir, a curvatura dos NTCs influencia a adsorção de *clusters* metálicos, a medida que aumenta-se os diâmetros dos NTCs, ocorre diminuição na interação dos *clusters* com os NTCs, quase desaparecendo quando comparada com a folha de grafeno. Tal fato fornece a informação necessária, ou seja, o tamanho dos NTCs, pequeno e grande, permite comparar os efeitos da curvatura dos tubos, juntamente com a folha de grafeno, para situações onde realiza-se a adsorção de *clusters* de Ni .

Para tal estudo, devemos optar por NTCs que tenham as mesmas propriedades, ou seja, metálicos ou semicondutores. Isso se deve ao fato de que diferenças nas propriedades entre uma amostra e outra dos nanotubos, leva a desvios na análise dos resultados finais. Por exemplo, em relação aos mecanismos de adsorção e os tipos de interações do *cluster* sobre o NTC, devido a influencia do diâmetro do nanotubo ou da curvatura e também do comprimento do NTC.

Dessa forma, como nosso estudo envolve NTCs do tipo *zig-zag*, devemos optar por esse tipo de nanotubo, mas com diferentes diâmetros. Assim, a proposta é que estudaremos dois nanotubos, sendo um de curvatura maior e outro de curvatura menor.

Além do grafeno e de *nanoclusters* de Ni, já que, esses últimos podem apresentar propriedades intensificadas e/ou novas quando na dimensão nanométrica, o que permitiria aplicações em, por exemplo, dispositivos catalíticos.

3 Metodologia

A metodologia usada neste trabalho faz uso de métodos de simulações computacionais quânticas, que são baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), onde a quantidade fundamental é tomada como sendo a densidade eletrônica. Porém, antes da descrição direta da DFT, vamos falar das teorias anteriores a DFT. Na DFT, a densidade eletrônica é a variável chave, base para a determinação dos observáveis do sistema (propriedades). Para obtê-la, faz-se necessária a redução do problema de muitos corpos ao problema de apenas um corpo e, posteriormente, deve-se usar uma metodologia adequada em termos de custo-benefício para sua resolução.

Desse modo, as subseções seguintes descrevem os passos que levam à DFT. Com isso, trataremos do problema de muitos corpos e da aproximação de *Born-Oppenheimer*, método de *Hartree* e *Hartree-Fock*, teoremas de *Hohenberg-Kohn* e as equações de *Kohn-Sham* e, resumidamente, sobre funcional de troca e correlação e o método PAW (*projector augmented wave method*). Além disso, apresentamos também uma subseção para sistemas periódicos e como esses sistemas devem ser tratados.

3.1 O problema de muitos corpos e a aproximação de *Born-Oppenheimer*

Todas as informações de um sistema estão contidos na função de onda, dessa forma, devemos calcular a função de onda a partir da equação de Schrodinger (não-relativística), que para um elétron movendo-se em um potencial $V(r)$ é:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r), \quad (3.1.1)$$

se há mais que um elétron, a equação (3.1.1) torna-se:

$$\left[\sum_i^N \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (3.1.2)$$

Para alcançar o propósito dito acima, devemos conhecer o operador Hamiltoniano, que considera a interação de um sistema de M núcleos interagindo consigo mesmo e com N elétrons do sistema. Logo, devemos determinar o Hamiltoniano, e buscar uma forma de

simplificar o problema de muitos corpos. Uma primeira aproximação consiste em considerar a função de onda de muitos corpos como um produto de duas funções:

$$\chi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})=\varphi_e(\{r\},\{\vec{R}\})\varphi_n(\{\vec{R}\}) \quad (3.1.3)$$

Tal consideração representa o desacoplamento dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, ou seja, conforme Vianna, Fazzio e Canuto (2007, p. 126) “a separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e cristais.” Dessa forma, a separação se baseia na afirmação de que a massa do elétron é muito menor comparada à massa do núcleo, isso tem consequências no movimento relativo entre eles. Pela intuição clássica, as partículas com maior massa se movem lentamente em relação às partículas com menor massa, que se movem mais rapidamente, assim, para cada configuração instantânea do núcleo os elétrons vão se rearranjar instantaneamente.

Desse modo, como citado por Palandi (2004), o movimento dos elétrons pode ser determinado com os núcleos estacionários, logo, devemos considerar elétrons movendo-se em um campo de núcleos fixos, pois o movimento dos núcleos não acompanha o movimento dos elétrons. Assim, a aproximação baseada nessas condições é conhecida como aproximação de *Born-Oppenheimer*.

O operador Hamiltoniano do sistema, $\hat{H}$, pode ser escrito como:

$$\hat{H}=\hat{T}_n+\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}+\hat{V}_e+\hat{V}_n \quad (3.1.4)$$

Como foi dito anteriormente, a razão da massa do elétron sobre a massa do núcleo é muito pequena, a energia cinética $\hat{T}_n$ do núcleo é desconsiderada,

$$\hat{H}=\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}+\hat{V}_e+\hat{V}_n \quad (3.1.5)$$

Podemos reparar nessa expressão que são considerados apenas os termos que contém a presença dos elétrons, além da energia potencial nuclear $\hat{V}_n$. Essa última permanece, pois mesmo que a energia cinética dos núcleos seja desprezível, os elétrons estão sobre um campo médio gerado pelos núcleos, por isso, o termo $\hat{V}_n$ é mantido, contudo, possuindo valor constante.

Com relação à energia potencial de interação elétron-núcleo, $\hat{V}_{ne}$, ela vai dizer que tipo de sistema está sendo tratado, ou seja, se são átomos, moléculas ou sólidos. Esse potencial é também conhecido como potencial externo. Assim, o Hamiltoniano eletrônico, é dado por:

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_e, \quad (3.1.6)$$

o que permite escrever a equação de Schroedinger para o estado eletrônico como segue:

$$\widehat{H}_e \varphi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \varphi_e(\vec{r}; \vec{R}), \quad (3.1.7)$$

onde $\varphi_e(\vec{r}; \vec{R})$ é a função de onda eletrônica, $E_e(\vec{R})$ é a energia do sistema eletrônico, com $\vec{R}$ representando as posições dos núcleos fixos. Devemos notar que na expressão (3.1.7), a presença de $\vec{R}$ indica a dependência paramétrica dos termos eletrônicos em relação as coordenadas nucleares (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2007; PIOTROWSKI, 2012).

A possibilidade de escrever (3.1.7) a partir de (3.1.6) é que $\widehat{H}_e$ possui a propriedade $[\widehat{H}_e, \vec{R}] = 0$, que indica que $\widehat{H}_e$ e $\vec{R}$ podem ser diagonalizados simultaneamente. Desta forma, os autovalores do $\widehat{H}_e$ podem ser definidos para certas posições nucleares $\vec{R}$. Além disso, cabe mencionar que a expressão (3.1.6) foi obtida a partir da substituição da função de onda de muitos corpos $\chi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$ na equação de Schroedinger de muitos corpos (3.1.2),

$$\widehat{H} \varphi_e(\vec{r}; \vec{R}) \varphi_n(\vec{R}) = E(\vec{R}) \varphi_e(\vec{r}; \vec{R}) \varphi_n(\vec{R}), \quad (3.1.8)$$

de onde pudemos escrever a equação eletrônica (3.1.7) e, conseqüentemente, a equação para o movimento nuclear:

$$\widehat{H}_n \varphi_n(\vec{R}) = E_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}). \quad (3.1.9)$$

Em outras palavras, as equações (3.1.7) - (3.1.9) indicam a separação da equação de Schroedinger pelo desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, que se denomina: aproximação de *Born-Oppenheimer*.

3.2 O método de *Hartree* e *Hartree-Fock*

Algumas tentativas iniciais foram feitas para tratar o problema eletrônico, que consistiram na resolução (por métodos analíticos) da equação de Schroedinger para funções de onda eletrônicas e, assim, para se determinar a distribuição eletrônica de átomos, moléculas ou sólidos. A principal dificuldade existente estava no termo que representa a interação elétron-elétron, em outras palavras, as repulsões eletrônicas.

Dessa forma, algumas aproximações foram desenvolvidas para tentar resolver o

problema eletrônico, como o método de Hartree, que trata os elétrons como partículas não-interagentes que se movem de forma independente em um campo médio gerado pela distribuição dos próprios elétrons do sistema. Essa distribuição conforme Palandi (2004, p. 25) é fornecida pela densidade de partícula e pelo campo gerado pelos núcleos.

O método de Hartree assume uma função de onda multieletrônica escrita como um produto de múltiplas funções de um elétron, pois essa forma específica para a função de onda é apropriada para tratar elétrons como partículas não-interagentes. O método, matematicamente, se baseia na resolução da função de onda de muitos elétrons pelo produto de funções chamadas de spin-orbitais. Assim, viabiliza-se a resolução (analiticamente) da função de onda de muitos elétrons pela descrição fornecida pelo produto das funções spin-orbitais (Custódio, 2015).

Logo, partindo do produto das funções spin-orbitais, teremos definido a função de onda que representa o sistema dos N elétrons não-interagentes, em um produto que representa os estados dos elétrons em uma configuração particular. Cada função spin-orbital, $\phi(n)$, é a representação nas coordenadas espaciais e de spin dos orbitais eletrônicos. Porém, devemos deixar claro que cada coordenada está associada a cada partícula específica, devido a isso cada função spin-orbital determina o estado de partícula única ou orbital monoelétrônico:

$$\Psi = \phi(1)\phi(2), \dots, \phi(N) \cdot \quad (3.2.1)$$

Desse modo, a equação (3.2.1) fornece a função de onda total, assim podemos calcular a energia total do sistema pelo valor esperado do Hamiltoniano. Onde esse valor esperado é dado pelo somatório do termo cinético com o potencial efetivo $V_{ef}(\rightarrow r)$. Esse potencial efetivo é definido como a soma do potencial externo $V_{ext}(\rightarrow r)$ com o potencial de Hartree $V_H(\rightarrow r)$, que considera o potencial de interação elétron-elétron, que é aproximado pela repulsão Coulombiana.

Portanto, com a função de onda total e o valor do Hamiltoniano esperado em mãos, podemos resolver a equação de Schroedinger para os N elétrons:

$$E_H = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle = \sum_i \int \Psi_i'(\vec{r}) \left(\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{i,j} \iint \frac{[|\Psi_i(\vec{r})|^2 |\Psi_j(\vec{r}')|^2]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \quad (3.2.2)$$

Porém, devemos notar que para resolver a equação (3.2.2), precisamos do potencial efetivo, que depende do potencial de Hartree. Contudo, esse potencial de Hartree é determinado pela densidade dos n elétrons, que é obtida pela função de onda total.

Sendo assim, reparamos que existe um ciclo de dependências entre os termos, o qual é conhecido como problema auto-consistente.

A função de onda do método de Hartree não segue o princípio de antissimetria definido pelo princípio de exclusão de Pauli, que é necessário devido às interações de troca eletrônica. Dessa forma, para superar essa limitação da aproximação de Hartree em relação a antissimetria da função de onda, propõem-se o método de Hartree-Fock, que incorpora o termo de troca, ou seja, a função de onda assume a forma antissimétrica:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\Psi(x_2, x_1, \dots, x_N) \quad (3.2.3)$$

Elétrons são partículas de spin semi-inteiro e obedecem a estatística de Fermi-Dirac, desse modo, a solução parcial encontrada por Fock e Slater foi incorporar o termo de troca, que é obtido por um determinante de Slater (que satisfaz o Princípio de Exclusão de Pauli) em função dos orbitais atômicos.

Para o termo de troca devemos, a princípio, pensar em um gás homogêneo de elétrons livres, onde a densidade da carga eletrônica e iônica do sistema sejam constantes e idênticas. Forma-se um sistema neutro, devido ao balanceamento de cargas provenientes dos elétrons e íons, assim, para cada elétron da rede existe uma região com pouca probabilidade de encontrar elétrons de mesmo spin, essa região é chamada de lacuna de troca (buraco de troca), que possui carga positiva. Como citado por Palandi (2004, p. 30), “esse efeito somado sobre todos os elétrons, produz a energia de ligação”.

Portanto, na equação de Schroedinger para a distribuição eletrônica proposta inicialmente por Hartree, deve ser incorporado o termo de troca,

$$\begin{aligned} E_H = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle = & \sum_i \sum_{\sigma} \int \Psi'_{i\sigma}(\vec{r}) \left(\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \phi_{i\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \sum_{i,j} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \int \int \frac{[|\Psi_{i\sigma_i}(\vec{r})|^2 |\Psi_{j\sigma_j}(\vec{r}')|^2]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \\ & - \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \int \int \frac{\phi'_{i\sigma}(\vec{r}) \phi'_{j\sigma}(\vec{r}) \phi_{i\sigma}(\vec{r}') \phi_{j\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

A partir da função de onda eletrônica total, deve ser feito o cálculo do Hamiltoniano independente de spin, que nos fornece a energia total. Para obter a equação de Hartree-Fock para uma partícula, contendo os efeitos de troca, o próximo passo é minimizar o valor esperado do Hamiltoniano, por meio das condições de normalização,

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \frac{\phi'_j(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.2.5)$$

Essa equação é conhecida como equação de Hartree-Fock. Contudo, mesmo incorporando os efeitos de troca na equação de Schroedinger, essa aproximação de Hartree-Fock fornece resultados ruins para sólidos, pois não prediz a energia de ligação dos elétrons de um sistema neutro e uniforme. Conforme Chaves (2015, p. 47), “os orbitais de Hartree-Fock superestimam a repulsão eletrônica dos elétrons de spins opostos, o que leva a uma energia maior quando comparado com a energia real do sistema”. Essa diferença de energia é conhecida como energia de correlação eletrônica. Desse modo, o método de Hartree-Fock impede que efeitos de troca sejam cancelados pelos efeitos de correlação em sólidos. Para superar esses limites impostos nos métodos de Hartree e de Hartree-Fock, que são baseados em funções de onda multieletrônica, são propostos métodos que utilizam a densidade eletrônica como quantidade fundamental.

3.3 Teoremas de *Hohenberg-Kohn* e as Equações de *Kohn-Sham*

Os métodos de densidade eletrônica possuem uma simplificação em relação aos métodos baseados nas funções de onda multieletrônicas. No método da densidade eletrônica, a densidade é descrita por apenas uma função real da posição, ao contrário dos métodos de funções de onda multieletrônicas que utilizam $3N$ variáveis para sua descrição.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn afirmam, segundo Capelle (2006, p. 1321), que “dada a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ é possível calcular a função de onda do estado fundamental $\psi_0 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ”. Desse modo, significa que ψ_0 é um funcional de n_0 . Além disso, sabemos da mecânica quântica que todas as informações do sistema estão contidas na função de onda, logo, todos os observáveis do estado fundamental são funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental n_0 .

Ademais, existe uma correspondência entre a densidade $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo V_{ext} . Dessa forma, a energia do estado fundamental também é um funcional da densidade do estado fundamental n_0 .

Portanto, se ψ_0 e n_0 são tomadas como funções equivalentes (e que contém a mesma informação), pois ψ_0 pode ser determinada a partir de n_0 e vice-versa, assim, para

uma dada função de onda do estado fundamental ψ_0 , essa função de onda não deve apenas fornecer a densidade eletrônica do estado fundamental, mas também minimizar a energia do sistema de muitos elétrons:

$$E_{v,0} = \min_{\psi \rightarrow n_0} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle . \quad (3.3.1)$$

Essa equação diz que para uma dada densidade n_0 , a função de onda do estado fundamental ψ_0 é aquela que fornece $n_0(r)$ e também que minimiza a energia. Além disso, para uma densidade tentativa n , o funcional é definido como:

$$E_v[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle . \quad (3.3.2)$$

Como sabemos, a função do estado fundamental minimiza a energia $E_v[n]$, para uma dada densidade eletrônica do estado fundamental n_0 , se assumirmos que para dois Hamiltonianos distintos, $H_0 = T_0 + U_0 + V_0$ e $H = T + U + V$, correspondem as funções de onda ψ_0 e ψ , e onde a densidade de carga é definida como:

$$n(r) = N \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 \dots dr_N , \quad (3.3.3)$$

e tomando $n[v_0] = n[v]$. Segue a seguinte inequação:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H}_0 + \hat{V} - \hat{V}_0 | \psi \rangle . \quad (3.3.4)$$

Isso quer dizer que “se dois potenciais são diferentes, eles não podem corresponder a mesma densidade eletrônica”. Essa afirmação é conhecida como 1º Teorema de Hohenberg-Kohn. A prova desse teorema é feita usando o argumento de *reductio ad absurdum* (GIANNOZZI, 2002).

Assim, podemos concluir que, se a densidade n não corresponde à densidade do estado fundamental n_0 , a função de onda ψ obtida, não corresponde à função de onda do estado fundamental ψ_0 . A partir disso, e das equações (3.3.3) e (3.3.4), notamos que o funcional $E_v[n]$ é minimizado pela densidade do estado fundamental n_0 , onde esse valor é mínimo em $E_{v,0}$. Portanto, o observável mais importante é a energia do estado fundamental $E_{v,0}$:

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{H} | \psi[n_0] \rangle , \quad (3.3.5)$$

onde seu Hamiltoniano possui a propriedade variacional:

$$E_v[n_0] \leq E_v[n] . \quad (3.3.6)$$

Logo, de acordo com essas constatações e equações determinadas, podemos enunciar o que é conhecido como 2° *Teorema de Hohenberg e Kohn*. Assim temos que “a energia do estado fundamental é minimizada pela densidade de carga do estado fundamental”, ou seja, a energia do estado fundamental obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade n_0 .

Assim, o funcional da energia do estado fundamental é dado por:

$$E[n_0] = T[n_0] + U[n_0] + V_{\text{ext}}[n_0] = F_{\text{HK}}[n_0] + \int n_0(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (3.3.7)$$

o termo $F_{\text{HK}}[n_0]$ é conhecido como funcional da densidade de Hohenberg e Kohn, sendo universal, pois contém a mesma forma funcional para todos os sistemas eletrônicos.

Contudo, os teoremas de Hohenberg e Kohn não mostram como deve ser feito o mapeamento da função de onda eletrônica no estado fundamental ψ_0 pela densidade eletrônica do estado fundamental n_0 e vice-versa, ocorrendo o mesmo para o funcional de $F_{\text{HK}}[n_0]$.

Assim, para que o teorema de Hohenberg e Kohn pudesse ter aplicações práticas, mais tarde, Kohn e Sham reformularam o problema de uma forma prática. De maneira que o novo método reunisse os aspectos da função de onda com os aspectos da densidade eletrônica (PIOTROWSKI, 2012).

Inicialmente, devemos encontrar aproximações que sejam adequadas para o funcional da energia $E_v[n]$, dessa forma, devemos usar o esquema desenvolvido por Kohn e Sham para decomposição do funcional da energia cinética de um sistema de elétrons interagentes T_{ei} por um funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes T_{en} de densidade n . Desse modo, temos:

$$T_{\text{ei}}[n] = T_{\text{en}}[n] + T_{\text{c}}[n] , \quad (3.3.8)$$

onde podemos agora reescrever o funcional de energia exato como,

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_{\text{en}}[\{\Phi_i[n]\}] + E_{\text{xc}}[n] + V[n] . \quad (3.3.9)$$

Essa definição nos mostra que a diferença T_{c} entre as energias cinéticas dos sistemas interagentes e não-interagentes deve ser incluída no termo de energia de troca e correlação. Aplicando o princípio variacional, a equação (3.3.9) fornece:

$$\frac{\delta E[n, V_{\text{ext}}]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_{\text{en}}}{\delta n(r)} + V_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta E_{\text{exc}}[n]}{\delta n(r)} = \mu, \quad (3.3.10)$$

onde μ são os multiplicadores de Lagrange, associados com a exigência de ser constante a densidade de carga de partícula única. Conforme Jones (2015, p. 903), “se compararmos essa equação com a equação correspondente para um sistema com a mesma densidade em um potencial externo $V(r)$, mas sem interações elétron-elétron”, temos:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_{\text{en}}}{\delta n(r)} + V(r) = \mu, \quad (3.3.11)$$

que são problemas matemáticos idênticos, e que fornecem:

$$V(r) = V_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(r)}. \quad (3.3.12)$$

Assim, a solução da equação (3.3.10) é determinada pela solução da equação de Schroedinger de partículas não-interagentes. Desse modo, a equação de Shroedinger fornece:

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i(r) \phi_i(r), \quad (3.3.13)$$

que, uma vez resolvida, dá a possibilidade de cálculo da densidade n do sistema original para os orbitais de Kohn-Sham:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2. \quad (3.3.14)$$

Essas equações, (3.3.12) - (3.3.14), são conhecidas como as equações de Kohn-Sham que geram um problema autoconsistente. Para resolver as equações de Kohn-Sham precisamos definir o potencial de Hartree, e para definir o potencial de Hartree precisamos conhecer a densidade eletrônica. Contudo, para encontrar a densidade eletrônica, precisamos conhecer as funções de onda de partícula única e, finalmente, para conhecer essas funções de onda precisamos resolver as equações de Kohn-Sham (SHOLL e STECKEL, 2009).

A resolução é iniciada com densidades tentativas, ou seja, uma densidade inicial é usada para resolver os passos do ciclo autoconsistente para, ao final, determinarmos uma nova densidade eletrônica, que devemos comparar com a densidade eletrônica inicial. Caso as duas densidades sejam iguais, a densidade usada é a densidade do estado fundamental e pode ser usada para calcular a energia do estado fundamental. Caso contrário, o processo deve ser reiniciado com uma nova densidade tentativa.

A DFT reproduz o resultado exato para a energia do estado fundamental de qualquer sistema se o funcional de energia de troca e correlação for conhecido. Para tal, foram (e continuam sendo) desenvolvidas aproximações que tentam alcançar ao máximo a precisão para a determinação da energia de troca e correlação verdadeira, que é garantida pelo teorema de Hohenberg e Kohn.

3.4 Funcional de troca e correlação e método PAW

Como dito anteriormente, são utilizadas aproximações para a energia de troca e correlação. Uma maneira de fazer isso é assumir um gás de elétrons uniforme, com densidade constante em todos os pontos do espaço. Assim, definimos o potencial de troca e correlação total do sistema $V_{xc}(r)$ como o potencial de troca e correlação do gás de elétrons $V_{xc}^g(n(r))$ como funcional da densidade eletrônica do gás de elétrons $n(r)$ em cada posição r ,

$$V_{xc}(r) = V_{xc}^g[n(r)] \cdot \quad (3.4.1)$$

Tal aproximação usa uma densidade local para o funcional, devido a isso, ela é chamada de *Local Density Approximation* (LDA) (PERDEW e WANG, 1992). A LDA funciona bem para sistemas com densidade eletrônica homogênea ou com pouca variação. Uma evolução natural da LDA, que é puramente local, consiste em considerar caráter não-local. Assim, para nosso trabalho, utilizamos a aproximação denominada *Generalized Gradient Approximation* (GGA) (PERDEW et al., 1996). Essa aproximação utiliza de uma densidade semi-local, pois considera além da densidade no ponto r , também, o gradiente da densidade no ponto r . Existem várias formas de funcionais GGAs, ou seja, várias maneiras em que a informação pode ser incluída nessa aproximação, logo, existe um grande número de funcionais GGAs, sendo os funcionais Perdew-Wang (PW91) (PERDEW e WANG, 1992) e Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW et al., 1996) os mais largamente empregados. Para este trabalho, usamos o funcional PBE, que apresenta excelentes resultados e boa concordância com a literatura.

Em relação à resolução das equações de Khon-Sham, empregamos a ideia de expansão dos orbitais de Khon-Sham em um conjunto de base. Para isso, empregamos o método PAW (*projector augmented wave*) (BLOCH, 1994) que combina a versatilidade do método *Augmented Plane Wave* (APW) com as aproximações dos pseudopotenciais. O método APW utiliza um conjunto de base móvel, onde a função de onda é escrita como

uma combinação linear de funções de base dependentes da energia (PIOTROWSKI, 2012). Já no caso dos pseudopotenciais, seu uso evita o tratamento explícito da forte ligação química dos elétrons, haja vista, a consideração apenas dos elétrons de valência no problema, bem como, a troca do potencial e da função de onda reais por pseudopotenciais e pseudo-funções de onda (ambos mais suaves, portanto, mais baratos computacionalmente). Dessa forma, o PAW combina o melhor dos dois métodos, escrevendo a verdadeira função de onda, a partir de uma combinação de ondas auxiliares, muito mais fáceis de serem tratadas computacionalmente. Resumindo, segundo Piotrowski (2009, p. 29), o método PAW “possui a vantagem de abranger muitas das ideias desenvolvidas na literatura para pseudopotenciais e que simultaneamente retém informações sobre o correto comportamento nodal das funções de onda que descrevem os elétrons de valência”.

Tanto o funcional GGA-PBE para o termo de troca e correlação quanto o método PAW para a expansão dos orbitais de Khon-Sham, estão implementados no pacote computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) (KRESSE e HAFNER, 1994; KRESSE e FURTHMÜLLER, 1996), que é o código computacional que usamos para nosso estudo, e como dito anteriormente, o VASP baseia-se na DFT.

3.5 Estrutura cristalina e periodicidade

Para tornar conveniente o estudo de materiais sólidos, esses materiais devem ser tratados como unidades repetitivas, onde dentro dessas unidades estão contidos átomos, moléculas ou íons e as informações sobre a estrutura do sistema. Ao longo da extensão do material, os constituintes estão arranjados de forma periódica, formando o que denominamos de estrutura cristalina.

Como sabemos, as propriedades dos materiais são influenciadas pelas ligações químicas, porém, os arranjos desses constituintes dentro da estrutura cristalina também são determinantes das propriedades finais do material. Por exemplo, grafite e diamante, são materiais polimórficos do carbono, que apresentam propriedades mecânicas e de condutividade elétrica distintas, devido ao arranjo periódico de seus átomos, que são diferentes de um caso para o outro.

Dessa forma, para entender o comportamento dos sólidos cristalinos ao longo de toda sua extensão, devemos tratar o material como um sólido infinito. Assim, evitaríamos a influência de variáveis externas sobre o estudo do comportamento e propriedades

desses sólidos.

Contudo, trabalhar com extensões infinitas não é prático, pois demandaria grandes esforços computacionais. Desse modo, pode-se fazer uso de tratamentos que utilizam unidades menores, ou seja, as chamadas células unitárias ou primitivas. Nessas células, os constituintes atômicos ou moleculares estão arranjados em um padrão de forma que ao serem replicadas, essas unidades primitivas apresentam condições de repetição periódica no espaço. A esse conjunto de pontos repetitivos no espaço é dado o nome de rede de Bravais (CALLISTER, 2007).

A cada ponto da rede de Bravais são associados vetores $\vec{R}$, ou seja, o conjunto desses vetores forma o que denominamos de estrutura cristalina ou sólido infinito. Além disso, a rede de Bravais é tratada no espaço real, ou seja, representa o sólido como realmente ele é no espaço. Mas, como foi dito anteriormente, é conveniente tratar os sólidos infinitos como unidades cada vez menores de modo que os esforços sejam reduzidos.

Desse modo, associa-se ao espaço real um espaço recíproco ou espaço dos vetores $\vec{k}$. No espaço recíproco os vetores de rede são representados com precisão e designam a periodicidade do sistema. Assim, o estudo dos cristais infinitos torna-se prático com a adoção do espaço recíproco, pois esse espaço representa em menor proporção o espaço real, aproveitando a simetria ao longo da estrutura cristalina em questão.

Os vetores de rede do espaço real $\vec{R}$ são formados pela combinação de todos os vetores das unidades primitivas $\vec{a}_i$ multiplicada por números inteiros n_i , ou seja,

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3 \quad (3.5.1)$$

Para cada vetor real $\vec{R}$ está associado um vetor recíproco $\vec{G}$, podemos determinar os vetores de rede para esse espaço,

$$\vec{G} = m_1 \cdot \vec{b}_1 + m_2 \cdot \vec{b}_2 + m_3 \cdot \vec{b}_3 \quad (3.5.2)$$

A partir do produto escalar entre $\vec{G}$ e $\vec{R}$, teremos determinado um conjunto de vetores a partir do outro. Em outras palavras,

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi (n_1 \cdot m_1 + n_2 \cdot m_2 + n_3 \cdot m_3) \quad (3.5.3)$$

sendo $(n_1 \cdot m_1 + n_2 \cdot m_2 + n_3 \cdot m_3) = D$, onde D é um número inteiro.

Assim, por meio da equação (3.5.3) os vetores primitivos $\vec{b}_j$ da rede recíproca

podem ser calculados,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}, \quad (3.5.4)$$

onde os comprimentos dos vetores de rede do espaço recíproco são inversamente relacionados ao recíproco do comprimento dos vetores da rede do espaço real. Assim, o cálculo dos vetores primitivos $\vec{b}_j$ são obtidos pela relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, sendo δ_{ij} o delta de *Kronecker*. Assim, se essa relação é sempre igual a 2π vezes um número inteiro, os coeficientes $\vec{b}_j$ da equação (3.5.4) devem ser inteiros. Sendo respeitada essa condição, a função de onda plana $e^{i\vec{k}\vec{R}}$ deve ser igual a um, para qualquer valor de $\vec{R}$ na rede de Bravais, ou seja, $e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1$.

A condição para que todos os vetores $\vec{G}$ do espaço recíproco, ou seja, todos os vetores de ondas planas $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ tenham a mesma periodicidade do espaço real, é que a relação abaixo seja verdadeira:

$$e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (3.5.5)$$

logo, se $e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1$, então $e^{i\vec{k}\vec{R}} = e^0 \Rightarrow i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}) = 0 \Rightarrow i\vec{k}\vec{r} = -i\vec{k}\vec{R} \Rightarrow \vec{r} = \vec{R}$, sendo $\vec{r}$ todos os pontos de uma célula primitiva intuitiva.

A lei de Bragg fornece condições de estudar a estrutura cristalina de um material por métodos de difração de raios X incidentes. Nessa lei é considerado que o feixe de raios incidentes são refletidos de forma especular (a luz incidente em uma única direção é refletida em outra direção de saída) por uma família de planos paralelos entre si, constituídos por átomos. Contudo, segundo Callister (2007, p. 50), “a lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente, para a difração de cristais reais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices”, ou seja, essa lei não relaciona os átomos de outras posições dentro da célula unitária. Conforme Kittel (1978, p. 40), “a lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede. A lei não se aplica ao arranjo de átomos na base associada com cada ponto”. Porém, a lei de Bragg é convincente porque fornece resultados corretos.

Dessa forma, para trabalhar com unidades primitivas menores devemos levar em conta as diferentes posições dos átomos na estrutura cristalina e, conseqüentemente, a distribuição espacial dos elétrons em cada célula. Isso é definido pelo Teorema de *Bloch*,

que considera a periodicidade do potencial no Hamiltoniano de uma única partícula $U(\mathbf{r})$ como sendo a periodicidade translacional da rede de Bravais.

Assim, qualquer função que tem a periodicidade da rede Bravais pode ser escrita como (KAXIRAS, 2003, p. 83):

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} f(\mathbf{K}), \quad (3.5.6)$$

sendo $f(\mathbf{G})$ uma componente da transformada de *Fourier*.

Portanto, qualquer dessas funções devem ser estudadas apenas para $\mathbf{r}$ dentro da célula unitária primitiva, devido a periodicidade da rede. Onde esta afirmação é válida para funções de onda de única partícula, e é conhecida como Teorema de *Bloch* (KAXIRAS, 2003, p. 83).

Devido a periodicidade do potencial $U(\mathbf{r})$, onde $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, e aproveitando as soluções da equação de Schroedinger correspondente $\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\vec{k}\mathbf{r}} u_{\vec{n}\vec{k}}(\mathbf{r})$, onde $e^{i\vec{k}\mathbf{r}}$ são ondas planas com vetor de onda $\vec{k}$, $u_{\vec{n}\vec{k}}(\mathbf{r})$ é uma função que tem a completa periodicidade translacional da rede de Bravais, e $\vec{n}$ é chamado de índice de banda. Então, temos:

$$\Psi(\mathbf{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}(\mathbf{r} + \vec{R})} \cdot u_{\vec{n}\vec{k}}(\mathbf{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \cdot e^{i\vec{k}\mathbf{r}} \cdot u_{\vec{n}\vec{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \cdot \Psi_{\vec{n}\vec{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.5.7)$$

Assim, o teorema de Bloch introduz um vetor de onda $\vec{k}$ que tem o mesmo papel para o movimento em um potencial periódico que o vetor de onda do elétron livre na teoria de Sommerfeld (ASHCROFT e MERMIN, 1976, p. 139). Além disso, esse vetor de onda $\vec{k}$ que aparece no Teorema de Bloch sempre pode ser limitado a primeira zona de Brillouin ou a qualquer célula primitiva conveniente da rede recíproca (ASHCROFT e MERMIN, 1976, p. 140).

Portanto, o Teorema de Bloch fornece condições de estudar a estrutura cristalina levando em conta as posições de cada átomo na rede e as condições de interação elétron-elétron por meio do potencial $U(\mathbf{r})$. Com o benefício de limitar o vetor de onda $\vec{k}$ a uma zona conveniente da célula primitiva, que é a Zona de *Brillouin* (BZ).

A BZ pode ser definida como uma célula primitiva no espaço recíproco, onde esse conceito pode ser apresentado considerando a célula de Wigner-Seitz, sendo definida para vetores da rede recíproca de forma tão simples quanto para a rede real. Essa é uma forma de pensarmos em uma célula primitiva que é menor em termos de volume, porém,

que contém todas as informações que precisamos.

Desse modo, a célula primitiva pode ser considerada como uma super-célula que contém o número mínimo de átomos necessários para que se possa definir completamente um material periódico com extensão primitiva (SHOLL e STECKEL, 2009). Ademais, a BZ pode possuir mais de uma região, ou seja, primeira BZ, segunda BZ, terceira BZ, ... (KAXIRAS, 2003).

O conjunto de pontos alcançados a partir da origem sem atravessar qualquer plano de Bragg é a primeira BZ. No caso da segunda BZ, o conjunto de pontos que podem ser alcançados a partir da origem pelo cruzamento de apenas um plano de Bragg, excluindo os pontos da primeira BZ. A Figura 4 ilustra de forma simplificada as BZs.

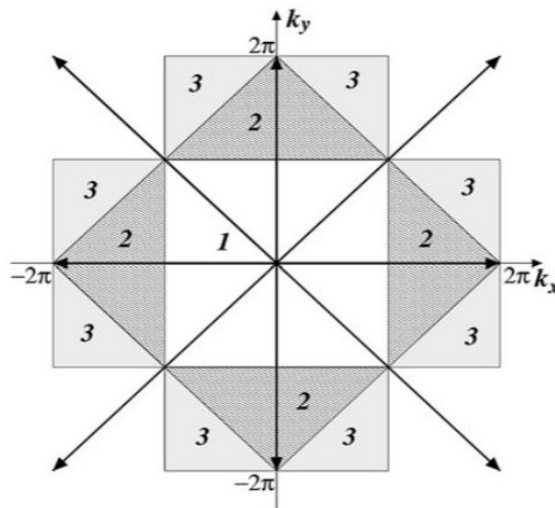


Figura 4 – Arranjo esquemático das BZs onde estão apresentadas a primeira BZ (1), a segunda BZ (2) e a terceira BZ (3).

Fonte: Kaxiras, 2003, p. 90.

Portanto, as BZs desempenham um papel análogo no espaço recíproco como as células unitárias primitivas no espaço real. Além disso, em cálculos DFT, combinações da BZ conseguem reduzir o trabalho para integrais complexas. Em outras palavras, para uma integral complexa definida no espaço real, ela integra apenas os possíveis valores do espaço $\mathbf{k}$ na BZ, dessa forma, reduzindo custos computacionais.

4 Resultados

Nesta seção são apresentados e discutidos todos os testes que realizamos, bem como, todos os estudos dos sistemas, puros e em situações de interação. Como, por exemplo, interações de um átomo de Ni com NTC e o estudo da influência da curvatura de NTCs na ancoragem dos *clusters* de Ni.

4.1 Clusters de Ni_n (n = 2 – 7 átomos)

4.1.1 Testes para os *Clusters* de Ni_n

Aqui, apresentamos os testes realizados para a energia de corte necessária para a precisa otimização dos *nanoclusters*, assim como, testes para determinar as dimensões (D_{Cl}) da super-célula necessária para abrigar os *clusters* de Ni_n. Para tal, os testes foram executados com os *clusters* de maior tamanho possível em nosso caso, ou seja, os *nanoclusters* de Ni₇. Assim, os resultados são dispostos nas Tabelas 1 e 2, onde o teste da energia de corte (ENCUT), em termos do ENMAX (ENMAX = 357,323 eV) é apresentado na Tabela 1, abaixo:

ENCUT (eV)	E_{tot} (eV)	m_T (μ_B)	d_{av} (Å)	ECN
0,200 x ENMAX	1585,053	0,00	1,957	4,112
0,875 x ENMAX	-23,885	8,00	2,327	4,284
1,000 x ENMAX	-24,279	8,00	2,324	4,284
1,125 x ENMAX	-24,328	8,00	2,323	4,284
2,000 x ENMAX	-24,304	8,00	2,322	4,284

Tabela 1 – Energia de corte para otimização dos *clusters*.

A Tabela 1 apresenta os valores de algumas propriedades do *cluster* Ni₇ a medida que variamos a energia de corte, esboçamos na tabela as propriedade energia total (E_{tot}), momento magnético total (m_T), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN). Verificamos que com o aumento da energia de corte, o sistema tem a tendência de estabilizar a variação de suas propriedades, chegando a um

limite, a partir do qual, as propriedades não mudam significativamente seus valores. Observamos que, a partir de uma energia de corte de $1,000 \times \text{ENMAX}$, as propriedades verificadas não alteram mais seus valores, ou seja, temos para a energia total o valor de $-24,3 \text{ eV}$, para o momento magnético total o valor de $8,0 \mu_B$, para o comprimento médio de ligação o valor de $2,32 \text{ \AA}$ e para a coordenação o valor de $4,28$. Assim, podemos afirmar que uma energia de corte a partir de $1,000 \times \text{ENMAX}$ já seria precisa o suficiente para a otimização das estruturas de Ni_n desse trabalho. Pensando no melhor custo-benefício, foi exatamente esse o valor que escolhemos para o cálculo dos *nanoclusters*.

Definida a energia de corte adequada, realizamos os testes para determinar as dimensões da super-célula que conterá os *clusters* de Ni_n , escolhemos como super-célula um cubo, logo, a tarefa consiste na determinação do tamanho adequado do lado (aresta) desse cubo. Assim, os resultados são apresentados em relação à esse lado do cubo, em termos das propriedades mencionadas anteriormente, veja a Tabela 2 abaixo:

$D_{\text{Cl}} (\text{\AA})$	$E_{\text{tot}} (\text{eV})$	$m_T (\mu_B)$	$d_{\text{av}} (\text{\AA})$	ECN
9	-24,043	6,00	2,348	4,529
11	-24,142	6,00	2,348	4,533
13	-24,158	6,00	2,348	4,532
15	-24,157	6,00	2,348	4,533
17	-24,162	6,00	2,348	4,532

Tabela 2 – Tamanho da caixa para otimização dos *clusters*.

Como apresentado na Tabela 2, as dimensões da super-célula que conterá os *clusters* de Ni_n foi calculada para diferentes valores de D_{Cl} , onde fazemos uso de um *cluster* Ni_7 , sendo o maior tamanho de *cluster* que dispomos. Verificamos pela Tabela 2 que o aumento da caixa leva a estabilização das propriedades estudadas, verificamos que a partir de $13 \text{ \AA}$ temos a convergência de todas as propriedades mostradas na tabela, já que os valores dessas propriedades deixam de oscilar, tendendo a um mesmo valor. Verificamos para a energia total o valor de $-24,16 \text{ eV}$, para o momento magnético total o valor de $6,0 \mu_B$, para o comprimento médio de ligação o valor de $2,35 \text{ \AA}$ e para a coordenação o valor de $4,53$. Assim, esse fato corrobora e mostra ser muito bom o valor que empregamos para as dimensões da super-célula, ou seja, comprimentos de $14 \text{ \AA}$ nas dimensões x, y e z.

4.1.2 Resultados para os *Clusters* de Ni_n

Depois de definido as medidas das caixas que abrigam os *clusters* de Ni_n ($n = 2$ até 7 átomos) e a energia de corte necessária para a otimização dos mesmos, sendo o volume da célula unitária de $14 \times 14 \times 14 \text{ \AA}^3$ e a energia de corte de 357,323 eV (1,000 x ENMAX), executamos cálculos para o conjunto de *clusters* de Ni_n com os parâmetros fornecidos pelos testes, afim de determinar o estado fundamental dessas estruturas e determinar as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais.

A determinação da geometria dos *nanoclusters* não é um problema trivial, para cada *cluster* com seu respectivo tamanho (número de átomos) existem inúmeras possibilidades de arranjos geométricos. Isso acontece porque os *nanoclusters* metálicos não seguem a invariância translacional, ou seja, eles não seguem, necessariamente, a simetria dos sistemas cristalinos, podendo constituir estruturas simétricas ou não-simétricas.

Assim, para obtenção das estruturas mais estáveis, realizamos um estudo buscando todas as possíveis estruturas geométricas para *clusters* de Ni de 2 a 7 átomos. Após descartar estruturas similares, obtivemos o conjunto de estruturas que é mostrado na Figura 5.

É possível verificar a diversidade estrutural de nosso conjunto de estruturas, o que representa um bom espaço amostral, contemplando os diversos padrões estruturais possíveis para as geometrias de *nanoclusters*. É importante ressaltar que após os cálculos computacionais (usando mecânica quântica), obtivemos um conjunto final de *clusters*, no estado fundamental. Em outras palavras, depois da otimização do conjunto inicial de aproximadamente 100 estruturas de Ni_n, esse conjunto foi reduzido para aproximadamente metade do valor de estruturas inicial, todas constituindo (ao menos) um mínimo local de energia.

Assim, na Figura 5 são mostradas as configurações no estado fundamental, onde apresentam-se as estrutura de mais baixa energia e seus isômeros. Destacamos com um contorno vermelho os *clusters* de menor energia, ou seja, as configurações que se apresentaram mais estáveis, para cada tamanho de *cluster* (número de átomos).

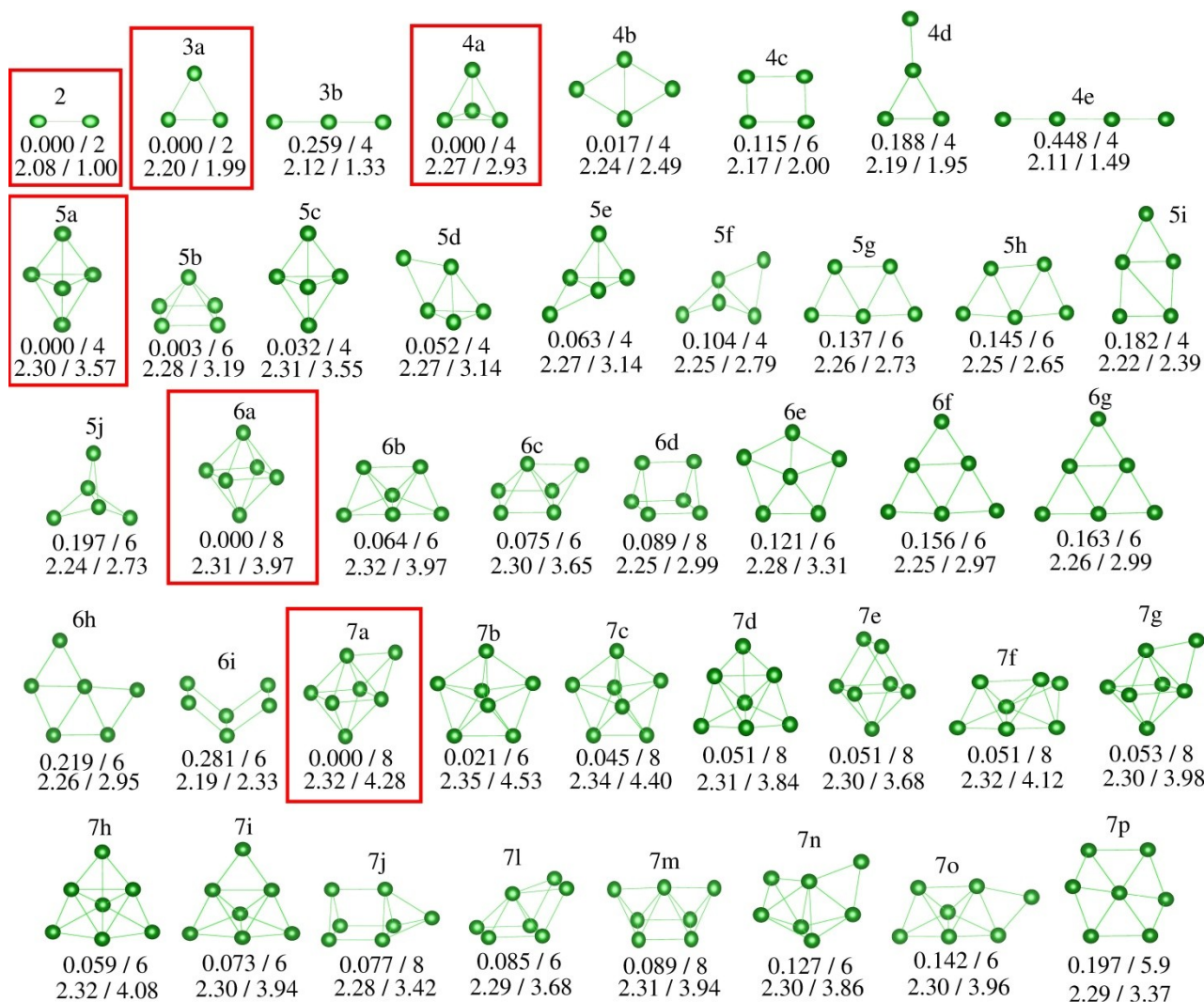


Figura 5 – Configurações estruturais dos *nanoclusters* de Ni_n ($n = 2 - 7$ átomos), abaixo a cada estrutura mostra-se na 1ª linha a ΔE_{tot} (eV) e m_T (μ_B), e na 2ª linha d_{av} (Å) e ECN.

Na Figura 5 são informadas quantitativamente as propriedades desses *nanoclusters*. Onde a propriedade energética é representada pela energia total relativa ΔE_{tot} , a propriedade eletrônica pelo momento magnético total (m_T), e as propriedades estruturais pelo comprimento médio de ligação (d_{av}) juntamente com o número de coordenação efetivo (ECN).

A partir dessa figura observamos que para um mesmo número de átomos em seu respectivo conjunto de possíveis configurações a diferença energética relativa não chega a 0,5 eV entre cada *cluster* do conjunto, tomando como referência a configuração mais estável. Essa característica expressa que, mesmo se tratando de arranjos distintos para o mesmo número de componentes, essa condição de estabilidade é atingida para todas as outras estruturas do conjunto, onde essas estruturas são conhecidas como isômeros do

referido *cluster* de mais baixa energia.

Assim como para a energia, outra propriedade que varia em um mesmo conjunto de configurações, é o momento magnético. Observam-se variações de $2 \mu_B$ no momento magnético em cada conjunto com o mesmo número de átomos. Desse modo, podemos notar que as propriedades eletrônicas são dependentes do tipo estrutural.

As estruturas representadas na figura variam em um alcance energético de 0 a 0,45 eV e revelam a grande complexidade existente na busca das estruturas de mais baixa energia para *clusters* pequenos. Observando as estruturas de mais baixa energia podemos constatar a preferência dos *clusters* de Ni por um padrão estrutural bem definido, para 2 e 3 átomos observamos a formação de estruturas bidimensionais (2D) que se altera a partir de 4 átomos para geometrias tridimensionais (3D), com a ocorrência de estruturas que apresentam os maiores valores de coordenação do conjunto.

A Figura 6 mostra as variações das propriedades, ΔE_{tot} , m_T , d_{av} e ECN, em função do número de configurações do conjunto total de *clusters* de Ni_n . Esta figura confirma o que foi dito anteriormente, ou seja, de que a ΔE_{tot} , bem como as propriedades estruturais e magnéticas, experimentam pequenas mudanças para cada diferente configuração com o mesmo número de átomos.

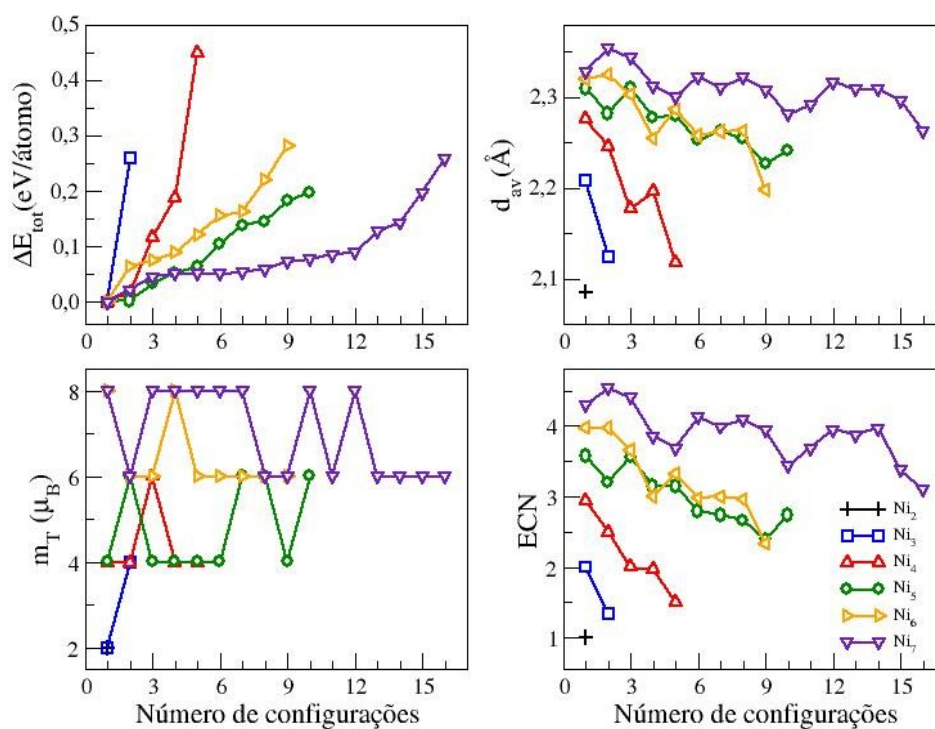


Figura 6 - Propriedades ΔE_{total} (eV), m_T (μ_B), d_{av} (Å) e ECN para todas as configurações de *nanoclusters* estudadas.

As diferenças de energia ΔE_{tot} não ultrapassam um limite de variação de 0,5 eV para todas as estruturas dos diferentes tamanhos de *clusters*. Todavia, as propriedades destacadas na figura apresentam uma acentuada variação. Logo, temos um bom indicativo de que nosso conjunto estrutural é diversificado dentro de um pequeno intervalo energético, o que mostra a completeza na busca pelas configurações de mais baixa energia.

Dessa forma, podemos destacar os *nanoclusters* mais prováveis de serem obtidos em um procedimento experimental, ou seja, os *nanoclusters* de menor energia (mais estáveis). Essas estruturas que são mostradas na Figura 5 com $\Delta E_{\text{tot}} = 0$ eV, são representadas de maneira destacada na Figura 7, onde fornecemos algumas das principais propriedades para esses sistemas, como a energia de ligação (E_B), m_T , d_{av} e ECN.

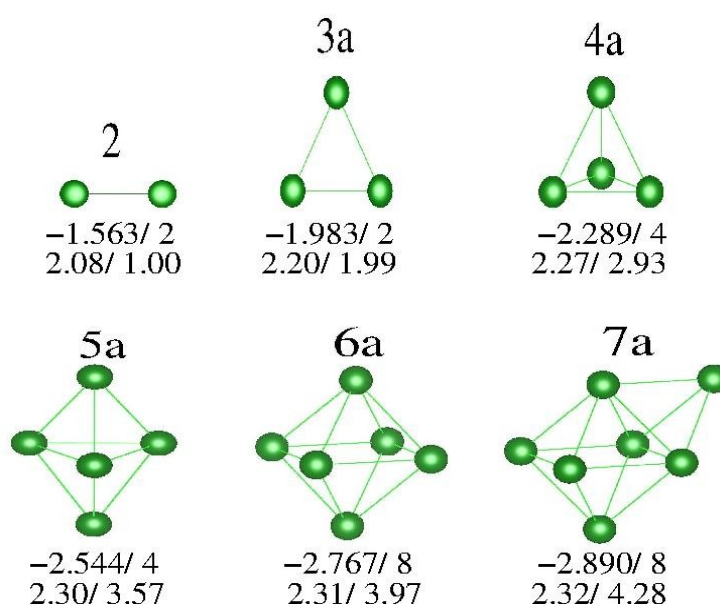


Figura 7 - Estruturas mais estáveis de Ni_n ($n = 2 - 7$ átomos), abaixo de cada configuração temos E_B (eV), m_T (μ_B), d_{av} (Å) e o ECN.

A energia de ligação nos diz se o sistema prefere a formação do aglomerado atômico que constitui o *cluster* ou não, bastando para isso a obtenção de valores negativos para E_B . Da Figura 7, observamos que todos os valores de E_B são negativos para os *nanoclusters* mais estáveis e aumentam sua magnitude conforme o número de átomos de cada *cluster* aumenta, ou seja, a estabilização do sistema aumenta com o aumento do número de átomos. Tal fato está relacionado com o caráter metálico do sistema, buscando completar todas as ligações químicas necessárias para que cada

átomo de níquel alcance um estado de mais baixa energia.

O d_{av} , também aumenta com o número de átomos, fato relacionado ao aumento da repulsão Coulombiana no sistema, que está em conformidade com os resultados obtidos para o ECN. O cálculo do ECN é feito de maneira diferente do sistema usual de cálculo de coordenação, ou seja, leva-se em consideração um peso diferente para cada ligação atômica em relação a um dado átomo, fato de suma importância dadas as distorções geométricas que pequenos *clusters* podem sofrer.

De maneira geral, quanto maior o cluster (mais átomos) maior os valores de m_T . O momento magnético é uma propriedade importante para clusters, já que é uma das poucas medidas disponíveis experimentalmente para esses sistemas, podendo ser útil na identificação das estruturas de mais baixa energia (mais estáveis). Assim, observamos que as propriedades eletrônicas são fortemente dependentes das configurações geométricas. Já no caso das estruturas mais estáveis pode-se verificar um caráter crescente das propriedades energéticas e estruturais em relação ao aumento do número de átomos em cada cluster. Na Figura 8 evidenciamos os valores das propriedades para os sistemas mais estáveis.

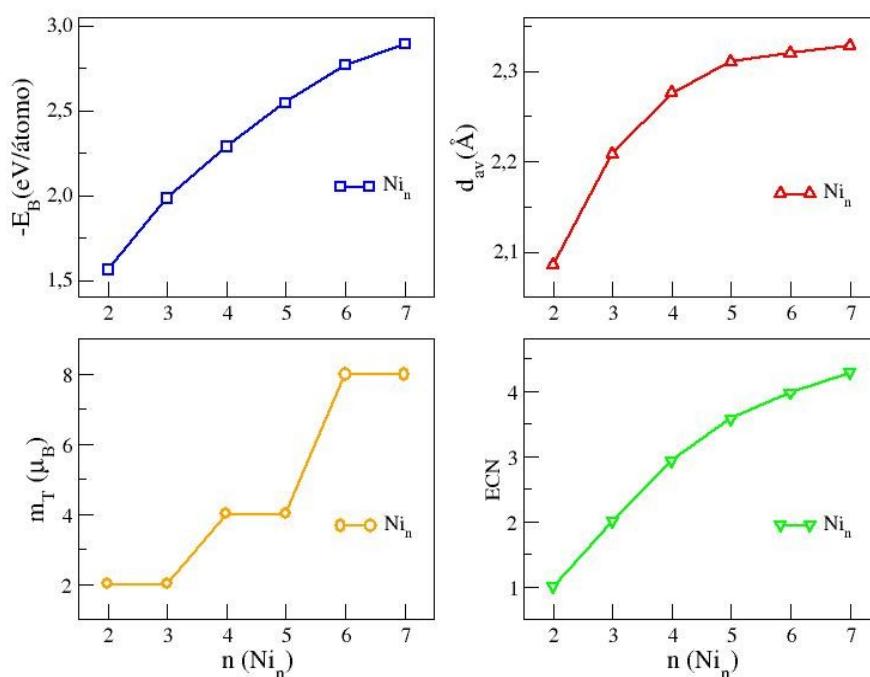


Figura 8 – Energia de ligação (E_B), comprimento médio de ligação (d_{av}), momento magnético total (m_T) e número de coordenação efetivo (ECN) para os *nanoclusters* mais estáveis.

Nessa Figura 8, a E_B apresenta significativas diferenças entre cada tamanho de *cluster*, por exemplo, comparando o *cluster* de 2 átomos, que possui $E_B = -1,56$ eV, e o *cluster* de 7 átomos, que possui $E_B = -2,89$ eV, teremos uma diferença de 1,33 eV. Assim, a partir desses valores de E_B para cada configuração mais estável, podemos constatar que a adição de átomos no sistema altera a energia de ligação, assim como as demais propriedades.

Assim como para a E_B , o momento magnético total também aumenta a medida que mais átomos de Ni são adicionados ao *cluster*. Sendo significativo o aumento do m_T a cada átomo adicionado. Por exemplo, 2 a 3 átomos no sistema apresentam momento magnético de $2 \mu_B$, e para 6 e 7 átomos esse momento magnético salta para $8 \mu_B$, ou seja, um aumento de $6 \mu_B$ devido a mudança de 3 átomos para um *cluster* de 6 átomos. Para os resultados de momento magnético total, observamos a formação de platôs com valores similares de momento magnético para certos tamanhos de clusters. Tal resultado é interessante para potenciais aplicações onde o m_T é a propriedade de interesse.

Quanto às propriedades estruturais, elas seguem a mesma tendência que para as demais propriedades, ou seja, a medida que o número de átomos do *cluster* aumenta, essas características se intensificam, revelando também a dependência destas com a quantidade de componentes do sistema. Por exemplo, o d_{av} apresenta aumento nos comprimentos médios de ligação entre os átomos de Ni em função do aumento do número de átomos e o ECN, consequentemente, também aumenta o número de vizinhos mais próximos para um átomo de Ni tomado como referência.

Dessa forma, esses primeiros resultados para *clusters* de Ni_n , revelam como as estruturas variam suas propriedades para as distintas configurações geométricas e como cada átomo de Ni no *cluster* influencia as características do sistema. Sendo esses resultados interessantes para notar que *clusters* de Ni_n ($n = 2$ até 7 átomos) possuem uma grande diversidade estrutural o que afeta diretamente suas propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais.

Dentre o conjunto de *clusters* no estado fundamental, devemos optar por um que apresente a condição de ser o mais estável de todos, ou seja, qual tamanho ou número de átomos de *cluster* é necessário para conseguir a configuração de menor energia do conjunto. Para isso, devemos observar a Figura 9. Nessa figura o ΔE_{tot}^2 é a função estabilidade, que fornece a estabilidade relativa de um *cluster* particular. Desse modo, conseguimos determinar qual configuração é a mais estável no conjunto.

Em nosso caso, a configuração mais estável provém dos *clusters* Ni₆, onde como indicado na figura, sua estabilidade é superior aos demais *clusters*. Ao contrário da estabilidade energética relativa total ΔE_{tot} que fornece valores negativos de energia no sistema total, a função estabilidade fornece valores positivos, formando picos para os *clusters* de maior estabilidade.

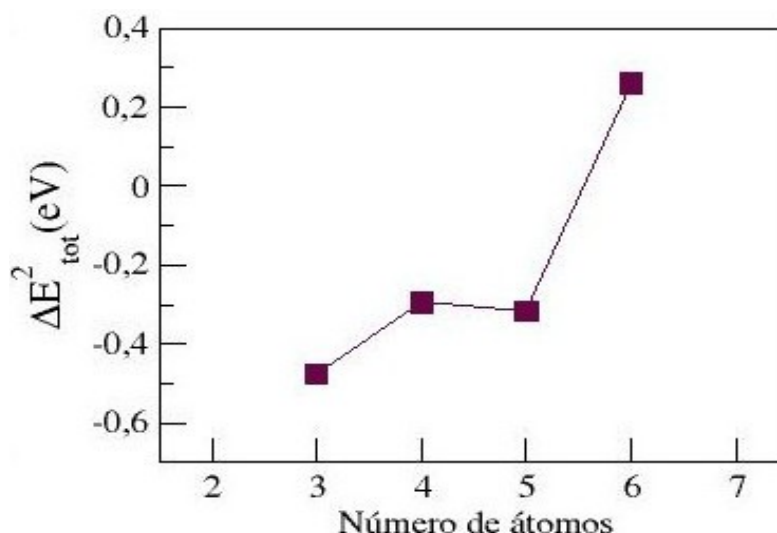


Figura 9 – Estabilidade ΔE_{tot}^2 em função do número de átomos.

Como vimos na Figura 9, o *cluster* de Ni₆ é o mais estável, apresentando um pico de 0,3 eV para o número de átomos igual a 6. Desse modo, conseguimos afirmar que a tendência apresentada na Figura 8, de que quanto maior o número de átomos no sistema, mais estável deve ser o *nanocluster* (devido a maior energia de ligação), não deve ser tomado como único parâmetro para essa determinação. Em outras palavras, ΔE_{tot}^2 indica qual o tamanho e o arranjo que os átomos devem assumir para alcançar a maior estabilidade energética.

Logo, para o estudo da interação de *clusters* de Ni_n com NTCs e grafeno, utilizaremos o *cluster* Ni₆, que apresenta a condição de ser o mais estável. Pois como dito antes, *clusters* de Ni_n apresentam uma grande capacidade de isomerização, assim, devemos optar pelo *cluster* no estado fundamental que seria o mais provável de ser obtido por experimentos, nesse caso, o Ni₆.

4.2 Nanoestruturas de Carbono

4.2.1 Testes para NTCs e Grafeno puros

Assim como para *nanoclusters*, também devemos executar testes para determinar os parâmetros de cálculo (de convergência), para a interação dos *clusters* de Ni_n sobre os NTCs (6,0), (12,0) e grafeno, onde escolhemos o NTC (6,0) foi escolhido dado o menor custo computacional.

Desse modo, realizamos testes para o comprimento de ligação entre átomos de C (C-C) do nanotubo a fim de constatar o valor fornecido pela literatura de 1,42 Å. Além disso, executamos testes para a energia de corte (ENCUT), pontos *ks* e para as dimensões da célula unitária que hospedará os sistemas híbridos. Na Tabela 3 são evidenciados os testes para o correto comprimento de ligação C-C no NTC (6,0).

C-C (Å)	ΔE_{tot} (eV)	E (eV)	m_T (μ_B)	d_{av} (Å)	ECN
1,38	1,374	-638,033	0,108	1,417	2,966
1,40	0,278	-639,129	0,003	1,425	2,978
1,41	0,031	-639,376	0,000	1,429	2,983
1,42	0,000	-639,406	0,001	1,434	2,988
1,43	0,124	-639,282	0,001	1,438	2,992
1,44	0,453	-638,954	0,002	1,442	2,995
1,46	1,648	-637,758	0,002	1,451	2,999
1,48	3,509	-635,897	0,005	1,459	3,000
1,50	5,995	-633,411	0,020	1,467	2,996

Tabela 3 - Propriedades do NTC(6,0) para diferentes comprimentos de ligação C-C.

A Tabela 3 apresenta os testes para vários valores de C-C e suas respectivas propriedades, onde podemos notar que variações com valores no comprimento de ligação C-C maiores e menores que 1,42 Å, conduzem a valores de energia maiores, ou seja, a estabilidade é maior para o comprimento de ligação correto, sendo ele 1,42 Å. O comprimento de ligação C-C de menor energia relativa é de 1,42 Å, sendo assim, o melhor valor para o comprimento de ligação C-C em termos de convergência e energia, que está de acordo com a literatura.

As outras propriedades mantêm-se praticamente inalteradas com as variações no

comprimento C-C. Como podemos observar. Por exemplo, o m_T não se altera de maneira significativa, o que é constatado para sistemas periódicos puros. No caso das propriedades estruturais, elas seguem a mesma tendência, ou seja, são similares, onde d_{AV} é $\sim 1,4$ Å depois da otimização para todas as configurações, ou seja, para qualquer valor de C-C antes da otimização.

Depois de testar os comprimentos de ligação C-C, realizamos testes para definir a energia de corte (ENCUT) necessária para otimizar as estruturas de C. Os resultados dos testes são mostrados na Tabela 4. A energia de corte (ENCUT) é dada em termos do ENMAX que tem o valor de 400 eV. Assim, para esse teste, variamos os valores de ENCUT entre $0,2 \times (\text{ENMAX})$ até $2,0 \times (\text{ENMAX})$, obtendo valores de energia que demonstram que $[1,0 \times (\text{ENMAX})]$ é suficiente para otimizar as estruturas de C. Pois como observado na tabela, as oscilações dos valores de E (eV) diminuem para valores de ENCUT entre $[0,875 \times (\text{ENMAX})]$ e $[2,0 \times (\text{ENMAX})]$, isso ocorre de maneira acentuada a partir de $[1,0 \times (\text{ENMAX})]$, sendo um valor ótimo para a otimização das estruturas. Além disso, como pode ser notado na Tabela 4, as outras propriedades não sofrem variações significativas, ou seja, observamos valores similares para m_T , d_{av} e ECN, quando variamos as energias de corte, apresentando apenas valores distintos para E (eV).

ENCUT (eV)	E (eV)	m_T (μ_B)	d_{av} (Å)	ECN
0,200 x (ENMAX)	-855,546	0,021	1,504	2,979
0,875 x (ENMAX)	-640,355	0,001	1,434	2,988
1,000 x (ENMAX)	-639,403	0,000	1,434	2,988
1,125 x (ENMAX)	-639,013	0,001	1,434	2,988
2,000 x (ENMAX)	-639,466	0,000	1,434	2,988

Tabela 4 – Propriedades do NTC (6,0) em função da energia de corte (ENCUT).

Outro teste que realizamos foi referente ao número de pontos k_s necessário para a célula unitária do espaço recíproco. Os resultados para esse teste são mostrados na Tabela 5. São testadas 5 variações de conjuntos de pontos k_s , a fim de determinar os valores que devem ser suficientes para a célula unitária do espaço recíproco. Como pode ser visto a partir desses resultados, vemos que entre $1 \times 1 \times 13$ e $1 \times 1 \times 17$ pontos k_s , a oscilação das propriedades diminui. Assim, para os cálculos subsequentes optamos por $1 \times 1 \times 15$ pontos k_s , por estar nesse intervalo de mínima oscilação. Além disso, assim como

para os outros testes, os valores das propriedades estruturais permaneceram sem alterações significativas.

Pontos k_s	E (eV)	$m_T (\mu_B)$	$d_{av} (\text{\AA})$	ECN
1x1x7	-639,404	0,286	1,434	2,988
1x1x13	-639,401	0,138	1,434	2,988
1x1x15	-639,403	0,000	1,434	2,988
1x1x17	-639,401	0,041	1,434	2,988
1x1x20	-639,404	0,001	1,434	2,988

Tabela 5 – Propriedades do NTC (6,0) em função do número de pontos k_s .

Após os cálculos de pontos k_s necessários, performamos testes para as dimensões da caixa que abrigará os NTCs. Onde variamos os comprimentos das caixas nas dimensões x e y. As dimensões dessas variações são representadas por D_{ET} , que é a soma do diâmetro do NTC (6,0) (representado por $d_{NTC(6,0)}$) com valores menores e maiores para a distância entre nanotubos nas direções x e y, já que os nanotubos são periódicos em z. Os resultados para esses testes são apresentados na Tabela 6.

$D_{ET}(\text{\AA})$	$\Delta E_{tot} (eV)$	E (eV)	$m_T (\mu_B)$	$d_{av} (\text{\AA})$	ECN
$6 + (d_{NTC(6,0)})$	0,010	-633,390	0,009	1,467	2,996
$8 + (d_{NTC(6,0)})$	0,019	-633,382	0,008	1,467	2,996
$10 + (d_{NTC(6,0)})$	0,025	-633,376	0,006	1,468	2,996
$12 + (d_{NTC(6,0)})$	0,000	-633,401	0,023	1,467	2,996
$14 + (d_{NTC(6,0)})$	0,019	-633,382	0,026	1,467	2,996
$16 + (d_{NTC(6,0)})$	0,017	-633,384	0,006	1,467	2,996

Tabela 6 – Propriedades do NTC (6,0) em função do $D_{ET} (\text{\AA})$ da célula unitária nas direções x e y.

Como pode ser observado na Tabela 6, os valores de E (eV) oscilam entre $D_{ET}(\text{\AA}) = [6 + (d_{NTC(6,0)})]$ e $D_{ET}(\text{\AA}) = [12 + (d_{NTC(6,0)})]$, mas começam a diminuir a oscilação e convergir em $D_{ET}(\text{\AA}) = [12 + (d_{NTC(6,0)})]$ para valores de energia bem próximos, onde podemos constatar isso pelo ΔE_{tot} . Dessa forma, optamos por $D_{ET}(\text{\AA}) = [12 + (d_{NTC(6,0)})]$ para a continuação dos cálculos que envolvem NTCs, nesse trabalho. Além disso, assim

como para os outros testes, as outras propriedades (estruturais) não se alteraram significativamente, ou seja, elas mantiveram-se dentro de um alcance de valores similares de m_T , d_{av} e ECN.

Assim como realizado para NTCs, performamos testes para pontos **ks** da célula do espaço recíproco para o grafeno. Assim, variamos os valores de pontos **ks** a partir de 1x1x1 até 10x10x1 pontos **ks**. Os resultados para esse testes são apresentados na Tabela 7. Como podemos ver na Tabela 7 os valores de E (eV) começam a diminuir a oscilação a partir de 4x4x1, sendo menor entre 4x4x1 e 6x6x1 e parando de oscilar a partir de 7x7x1 até 10x10x1. Mas, para nossos cálculos optamos por 6x6x1 pontos **ks**, por possuir menor dimensão da célula unitária recíproca e, conseqüentemente, consumir menos recursos computacionais. Com relação às propriedades estruturais, elas permanecem similares a medida que são variados os pontos **ks**

Pontos ks	E (eV)	m_T (μ_B)	d_{av} (Å)	ECN
1x1x1	-663,006	3,999	1,421	3,000
2x2x1	-664,932	0,000	1,421	3,000
3x3x1	-664,807	0,443	1,421	3,000
4x4x1	-664,896	0,000	1,421	3,000
5x5x1	-664,873	0,000	1,421	3,000
6x6x1	-664,891	0,000	1,421	3,000
7x7x1	-664,883	0,000	1,421	3,000
8x8x1	-664,890	0,000	1,421	3,000
9x9x1	-664,886	0,000	1,421	3,000
10x10x1	-664,890	0,000	1,421	3,000

Tabela 7 – Propriedades do grafeno em função do número de pontos **ks**.

Portanto, definido os parâmetros necessários para realizarmos os cálculos dos sistemas no estado puro, partimos para o estudo desses sistemas no estado puro, como apresentado no próximo item.

4.2.2 Resultados para NTCs e Grafeno puros

Nesse item, estudamos a influência que o diâmetro dos NTCs desempenha na sua integridade estrutural, ou seja, até que ponto poderíamos variar a quiralidade do nanotubo

sem que o mesmo perdesse sua geometria original de tubo, por conseguinte, suas propriedades. Para isso, executamos cálculos para fragmentos de NTCs puros possuindo distintas quiralidades e diâmetros, sendo essas quiralidades (8,0), (7,0), (6,0) e (5,0), onde o diâmetro diminui a partir do NTC (8,0) para o NTC (5,0). Desse modo, determinamos as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais, como pode ser visto na Figura 10.

A energia de ligação para todos os fragmentos de NTCs permanecem aproximadamente entre os mesmos valores, ou seja, -7,0 eV a -7,1 eV, indicando que em relação a E_B os diâmetros dos fragmentos de NTCs não influenciam essa propriedade. No caso das propriedades estruturais, devemos notar duas tendências. O comprimento médio de ligação e o ECN são aproximadamente similares entre todos os nanotubos, ou seja, para o fragmento de NTC (8,0) (maior diâmetro) e o fragmento de NTC (5,0) (menor diâmetro), os valores de d_{av} variam em torno de 1,4 Å e o ECN de ~ 3.

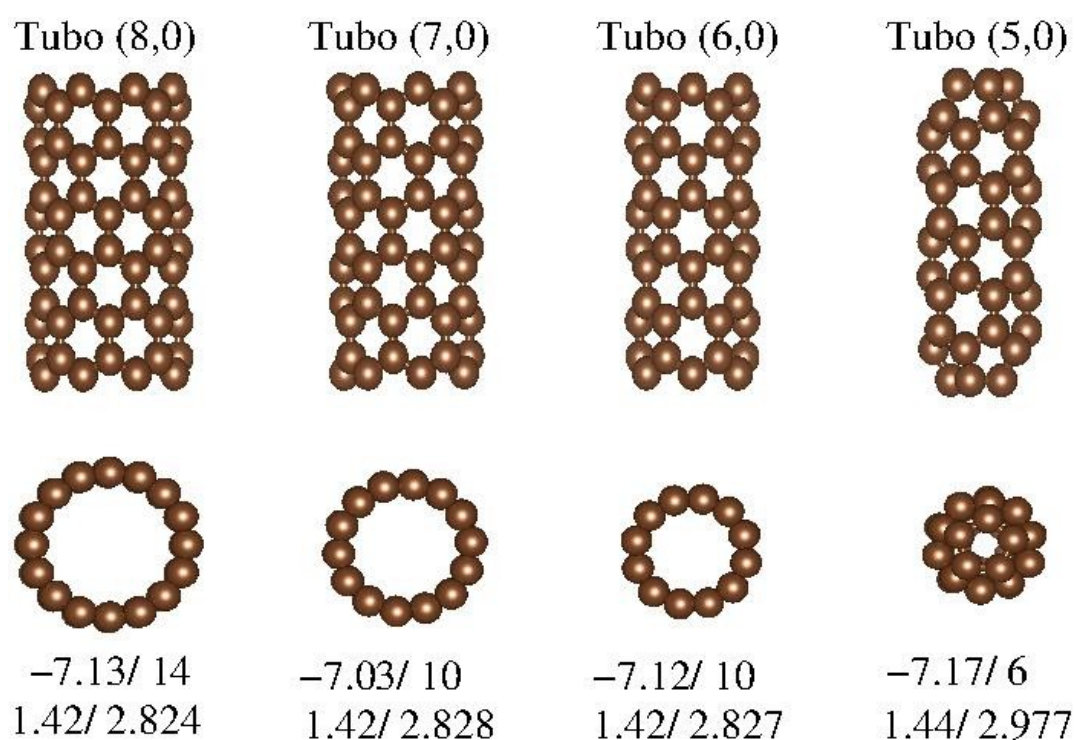


Figura 10 - NTCs (8,0), (7,0), (6,0) e (5,0), abaixo a cada estrutura temos E_B (eV), m_T (μ_B), d_{av} (Å) e ECN.

Contudo, uma transformação significativa na estrutura do fragmento de NTC (5,0) foi observada (Figura 10), nesse fragmento os átomos de C das extremidades interagem tão intensamente que os mesmos se rearranjam em pentágonos (um pentágono para

cada extremidade), onde esse pentágono se posiciona de forma a fechar a extremidade do NTC (5,0), tomando a forma estrutural de uma nanocápsula (NCC). Porém, o mesmo não é observado para os outros fragmentos de NTCs que mantiveram sua forma tubular. Em outras palavras, nossos resultados apontaram que os fragmentos de NTCs de diâmetros menores que 0,47 nm (diâmetro do NTC (6,0)) sofrem alteração na sua geometria, formando uma nanocápsula. E, a partir de 0,47 nm (igual ou maior) não formam nanocápsula, o que evidencia a forte interação entre os átomos de C das extremidades do fragmento NTC (5,0) durante os cálculos de otimização geométrica, devido ao diâmetro reduzido do NTC (5,0).

Outra propriedade analisada foi o momento magnético desses sistemas puros, que apresentaram significativas mudanças em função do aumento do diâmetro dos fragmentos de NTCs. Essas mudanças podem ser observadas na Figura 11. Observamos nessa figura o fato de que a medida que o diâmetro do fragmento de NTC é aumentado, os momentos magnéticos seguem a mesma tendência de aumento. Por exemplo, partindo do NTC (5,0) de diâmetro $\sim 4,1$ Å até o NTC (8,0) de diâmetro $\sim 6,4$ Å, os m_T saltam de $6 \mu_B$ para $14 \mu_B$, uma diferença de $8 \mu_B$. Esse resultado mostra-se muito interessante pois nos permite dizer que esses sistemas seriam interessantes para aplicações em sensores. Já que, a adsorção molecular (detecção de uma dada molécula), levaria à alterações do momento magnético, que por sinal é muito bem estabelecido, e a variação de momento magnético poderia servir como sinal da possível detecção.

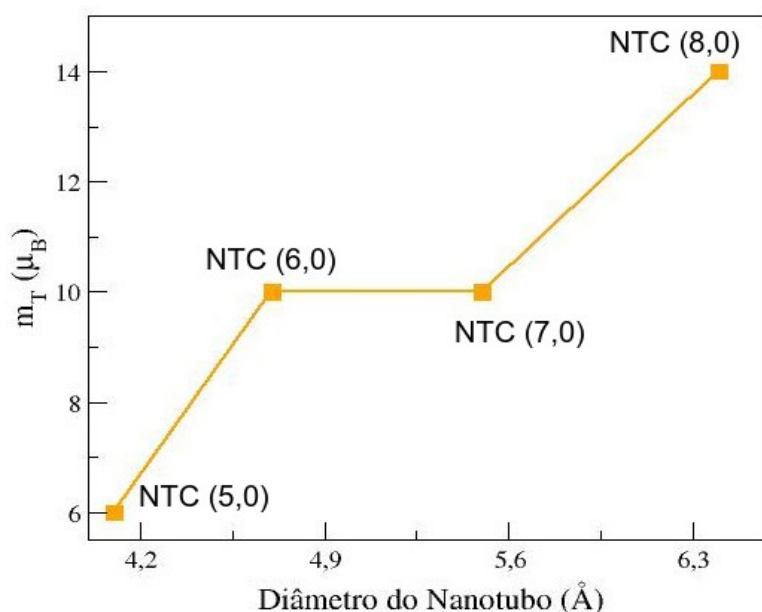


Figura 11 - Valores de $m_T (\mu_B)$ em função do diâmetro dos NTCs.

Logo, a partir dos resultados anteriores para os fragmentos de NTCs puros, optamos por estudar a interação de *clusters* de Ni_n com o NTC (6,0), por manter suas propriedades características de nanotubo e pelo menor custo computacional. Contudo, para estudar a adsorção de *clusters* sobre os NTCs, devemos trabalhar a partir de agora com nanotubos periódicos. Pois desejamos entender e determinar as características do sistema final depois da adsorção dos *clusters* de Ni_n sobre o NTC (6,0). Em outras palavras, as propriedades dos fragmentos não podem desempenhar mudanças na adsorção dos *clusters*, ou seja, a principal variável é a interação ou comportamento do nanotubo no acoplamento do *cluster* de Ni_n . Para isso, o uso de um sistema periódico de NTCs é preferível, pois as imagens de cada tubo não influenciam o comportamento de adsorção. Que ao contrário dos fragmentos, acabaria ocorrendo de forma intensificada, mudando o verdadeiro entendimento da adsorção de *clusters* de Ni_n sobre NTCs em condição de equilíbrio energético.

Portanto, realizamos cálculos para NTCs (6,0) periódicos e, também, para NTC (12,0) e grafeno periódicos. Pois desejamos determinar qual será o papel desempenhado pela curvatura dos NTCs nas interações com os *clusters*. Como sabemos, NTCs de menor curvatura (NTC (12,0)) apresentam características de reatividade menos intensas comparados aos NTCs de maior curvatura (NTC (6,0)). Desse modo, também fazemos uso do grafeno, pois este não possui curvatura (diâmetro infinito). Esses resultados são apresentados na Figura 12.

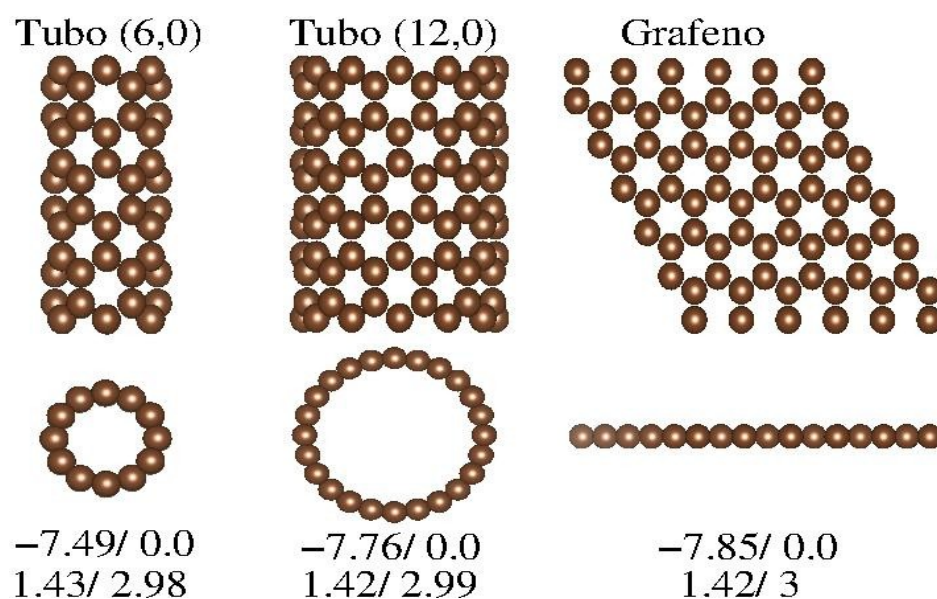


Figura 12 - NTCs (6,0), (12,0) e grafeno, abaixo a cada estrutura temos E_B (eV), m_T (μ_B), d_{av} (Å) e ECN.

A Figura 12 apresenta as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais dos sistemas puros calculados. Por exemplo, a energia de ligação do nanotubo de menor diâmetro, ou seja, o NTC (6,0) é levemente menor comparado ao nanotubo de menor curvatura, nesse caso o NTC (12,0). Esse comportamento de E_B continua acontecendo quando a comparação é feita com o grafeno (sem curvatura), porém, mesmo existindo essas diferenças, os valores de E_B ficam muito próximos nos três sistemas.

No caso do momento magnético, os valores são nulos, pois como trabalhamos com sistemas periódicos, esses sistemas não devem apresentar momentos magnéticos significativos ao longo de toda a extensão do tubo, em total concordância com a literatura. Isso, para nós, é de interesse, pois indicará se o posicionar de um *cluster* de Ni_n sobre o NTC ou grafeno fará o sistema final apresentar m_T . E, como para o momento magnético, as propriedades estruturais dos nanotubos periódicos e do grafeno não sofrem alterações, nem no d_{av} e nem no ECN, apresentando valores similares.

4.3 Níquel interagindo com nanoestruturas de Carbono

4.3.1 Resultados para interação de Níquel com NTC

Depois de finalizadas as etapas (i) testes de convergência, (ii) estudos dos sistemas puros, *clusters*, NTCs e grafeno. Passamos para (iii) os estudos dos sistemas puros interagindo com um átomo de Ni, cálculos necessários para buscar o entendimento em relação ao comportamento da interação entre *clusters*, NTCs e grafeno. Então, a etapa final, (iv) cálculos dos sistemas híbridos, constituídos pelos *clusters* adsorvidos sobre NTC (6,0), (12,0) e grafeno. Onde construímos configurações dos sistemas híbridos, variando os sítios de adsorção iniciais dos *clusters* sobre os suportes carbonosos, de forma que os átomos de Ni possam interagir de distintas maneiras com os átomos de C e, que nos permita definir a tendência de adsorção dos *clusters* de Ni_6 sobre esses suportes carbonosos.

Para a etapa de interação de um átomo de Ni com os sistemas carbonosos, escolhemos o NTC (6,0) por ser o nanotubo de menor custo computacional e, além disso, são os NTCs que possivelmente vão oferecer maior ancoragem aos *nanoclusters*. Desse modo, interagindo um átomo de Ni com o NTC (6,0), os resultados podem nos fornecer informações do possível comportamento dos *clusters* de Ni e como se dá a interação a medida que mais átomos são adicionados (*nanocluster*). Assim, buscamos identificar a

tendência de interação entre o átomo de Ni e o NTC (6,0), ou seja, se esse átomo de Ni irá se ligar nos sítios *bridge*, *hollow* ou *top* quando adsorvidos sobre o NTC.

Sendo assim, adsorvemos um átomo de Ni próximo ao centro da célula unitária do nanotubos, em diferentes sítios, ou seja, *bridge*, *hollow* e *top*. Posteriormente, otimizamos os sistemas, obtendo ao final, a configuração geométrica final e suas propriedades, como apresentadas na Figura 13. Também verificamos nessa figura as propriedades para as 14 variações feitas no modo de adsorver um átomo de Ni no NTC (6,0) em função do número de configurações, onde cabe salientar que nesse conjunto de variações, adsorvemos um átomo de Ni sobre a superfície externa do nanotubo e também adsorvemos um átomo de Ni na superfície interna do NTC (6,0).

Como pode ser visto, a energia total relativa apresenta uma janela energética de aproximadamente 1,5 eV, indicando que variações feitas nas adsorções iniciais resultam em sistemas otimizados com distintas condições de estabilidade energética. Assim, algumas configurações resultam em arranjos geométricos mais estáveis do que outras.

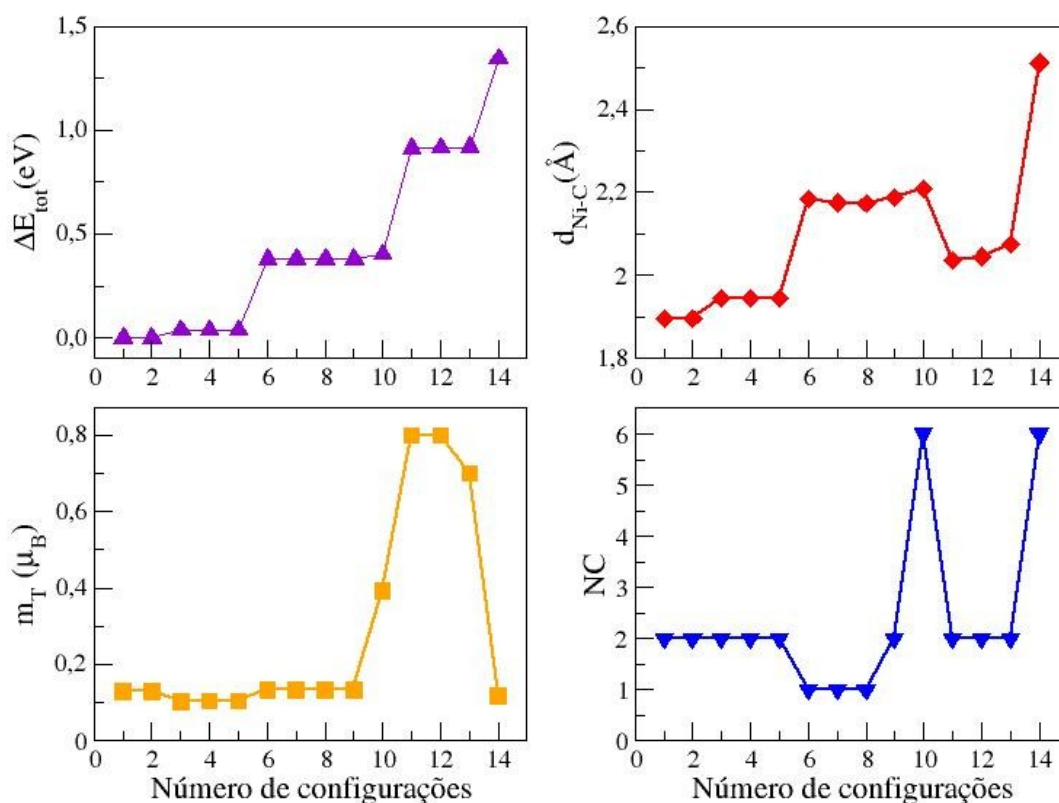


Figura 13 - Energia total relativa (ΔE_{tot}), comprimento médio de ligação (d_{Ni-C}), momento magnético total (m_T) e número de coordenação (NC) para Ni adsorvido sobre NTC (6,0).

Na Figura 13 podemos observar que existem 5 configurações dentre o conjunto de 14 configurações que apresentam energias totais relativas muito próximas de zero, mostrando que mesmo variando as formas das adsorções iniciais, ao final dos cálculos as configurações vão se encontrar em uma situação de estabilidade energética similar. Devemos salientar que para esse conjunto de 5 estruturas realizou-se adsorções de um átomo de Ni na superfície exterior do NTC (6,0).

Ao contrário das adsorções feitas do lado de fora do nanotubo, variações nas adsorções realizadas no interior do NTC (6,0) resultam em ΔE_{tot} maiores a medida que o átomo de Ni é adsorvido no nanotubo e novas configurações são criadas. Esses valores energéticos partem de um conjunto de 5 estruturas com 4 delas sendo adsorções no interior do NTC e uma na superfície externa do nanotubo, com todas elas apresentando ΔE_{tot} de $\sim 0,4$ eV a $\sim 1,4$ eV de energia total relativa, ou seja, são configurações com valores energéticos maiores que as configurações com átomos de Ni adsorvidos do lado de fora do NTC (6,0).

No caso do momento magnético, a adsorção de um único átomo de Ni não intensifica essa propriedade, ou seja, os m_T não chegam a $1 \mu_B$. Porém, as propriedades estruturais sofrem apreciáveis modificações em função do número de configurações. Por exemplo, o comprimento médio de ligação ($d_{\text{Ni-C}}$) tomado como sendo a média das distâncias dos átomos de C ligados ao átomo de Ni, experimenta valores que variam de $\sim 1,9$ Å até $\sim 2,5$ Å. Onde as configurações com o átomo de Ni ligado aos átomos de C pela superfície interior do NTC, apresentam valores de $d_{\text{Ni-C}}$ acima de 2 Å, indicando a preferência dos átomos de Ni de se afastarem dos átomos de C do nanotubo.

O número de coordenação (NC) também apresenta alterações significativas em seus valores, considerando o conjunto configuracional. O número de átomos de C vizinhos mais próximos do átomo de Ni aumenta em função do número de configurações. Partindo de 1 para adsorções feitas tanto na superfície externa do NTC quanto para adsorções realizadas no interior dos nanotubos, e chegando até ao valor 6 para duas das configurações, sendo uma delas de um átomo de Ni mantido no lado de fora do nanotubo e outra do átomo de Ni mantido no interior do NTC (6,0) em uma posição centralizada, tomada a partir da origem dos eixos no NTC.

Outra propriedade de grande relevância para o entendimento da adsorção do átomo de Ni no NTC (6,0) foi a energia de adsorção (E_{ad}), essa propriedade fornece a informação da intensidade com que um átomo de Ni está adsorvido na superfície dos NTCs (6,0). Os resultados para essa propriedade são apresentados na Figura 14. E,

como pode ser visto da figura, a faixa de valores para a energia de adsorção é significativa, ou seja, o conjunto de configurações de um átomo de Ni adsorvido na superfície interior e exterior do NTC (6,0) apresenta distintos valores, partindo de $\sim -0,9$ eV até $\sim -2,2$ eV. Os valores (módulo) da energia de adsorção indicam a intensidade da interação, ou seja, a intensidade da adsorção. Enquanto o sinal negativo de E_{ad} indica a preferência pela adsorção do átomo de Ni sobre o NTC (6,0), de maneira oposta, um valor positivo indicaria que o sistema prefere a segregação (separação dos dois sistemas).

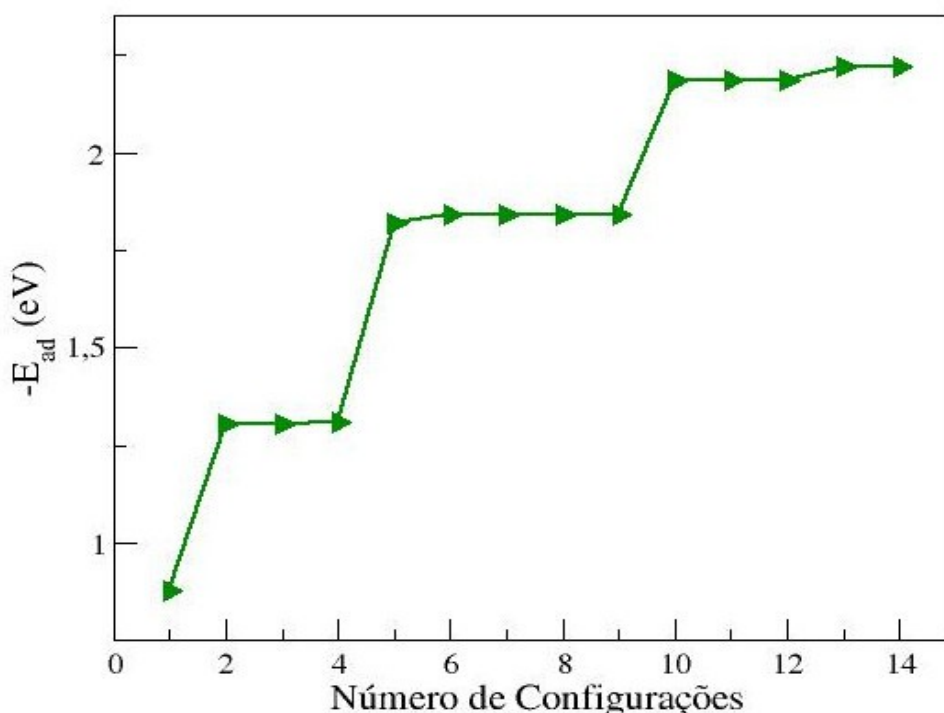


Figura 14 - Energia de adsorção do átomo de Ni sobre NTC (6,0) para diferentes configurações.

Dessa forma, as configurações que apresentaram grandes valores de E_{ad} (em módulo) são as adsorções realizadas na superfície externa do NTC (6,0), sendo esses valores aproximadamente maiores que 2,0 eV. Ao contrário das adsorções feitas na superfície externa do nanotubo, as configurações que apresentam adsorções realizadas no lado de dentro do NTC (6,0) variam de $\sim -0,9$ eV até $\sim -1,8$ eV. Assim, como pode ser constatado pelos resultados, um único átomo de Ni é mais fortemente adsorvido na superfície externa do NTC (6,0).

Outro ponto que devemos destacar é o sítio de adsorção preferencial do átomo de Ni sobre o nanotubo de carbono. Sendo ele o sítio *bridge*, já que constituem as

configurações de maior energia de adsorção (em módulo), com valores de E_{ad} maiores que $\sim 2,0$ eV. Por outro lado, os sítios de adsorção de um átomo de Ni no interior do NTC (6,0) variam entre *bridge*, *top* e *hollow*, sendo em sua maioria constituída por sítios *bridge* e *top*, onde o sítio *hollow* possui uma única ocorrência no conjunto. Com relação as energias de adsorção dessas configurações, elas são negativas, porém, de menor intensidade, como pode ser visto na Figura 14.

A estrutura que apresentou a maior interação (com o maior valor negativo da energia de adsorção dentre todas as configurações do conjunto) foi a configuração em que um átomo de Ni está adsorvido em um sítio *bridge*, ou seja, ligado a dois átomos de C do NTC (6,0), sendo a $E_{ad} = -2,2$ eV. Esse resultado está apresentado na Figura 15, juntamente com uma representação pictórica (em três vistas) do sistema resultante.

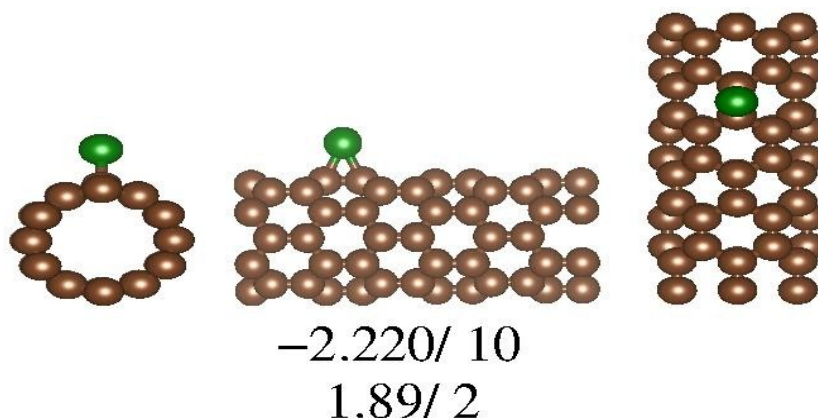


Figura 15 - Átomo de Ni adsorvido sobre o NTC (6,0). Abaixo da estrutura temos:

E_{ad} (eV), m_T (μ_B), d_{Ni-C} (Å) e NC.

A partir dos resultados da interação de um átomo de Ni adsorvido sobre o NTC (6,0) periódico, podemos prever parcialmente e melhorar o nosso entendimento de como ocorrerá o comportamento das interações dos *clusters* de Ni_n sobre o nanotubo de carbono. Obtém-se informações sobre os sítios de adsorção e como as propriedades variam a medida que os átomos são adicionados.

4.3.2 Testes para a interação dos *Clusters* de Ni_n com NTCs e Grafeno

Antes de realizar a interação dos *clusters* de Ni_n com os NTCs e com o grafeno, executamos testes de convergência para determinar o tamanho das super-célula necessária, ou seja, que vão conter os sistemas híbridos formados por [NTCs + *Cluster*] e

[grafeno + *Cluster*]. Dessa forma, além da determinação dos comprimentos nas direções x e y não periódicas da super-célula (D_{xy}) dos NTCs, executamos também testes para definir o número de células unitárias para os NTCs na direção z (C_{NTC}) de maneira a não ocorrer interação entre os *clusters*. Assim, para que sejam feitos cálculos precisos sobre o comportamento das interações dos *clusters* de Ni_n adsorvidos sobre NTCs e grafeno, devemos ter uma super-célula que abrigue os sistemas híbridos e que os mesmos não interajam com suas respectivas imagens periódicas. Nesse sentido, testes das dimensões x e y da super-célula para o sistema [NTC + *Cluster*], são apresentados na Tabela 8.

D_{xy} (Å)	E_{Ad} (eV)	E (eV)	m_T (μ_B)
15	-1,422	-660,908	6,136
16	-1,425	-660,912	6,136
17	-1,426	-660,913	6,136

Tabela 8 - Propriedades energéticas e eletrônicas para o sistema [NTC (6,0) + *Cluster*] para diferentes comprimentos D_{xy} (Å).

Como pode ser visto da Tabela 8, a energia de adsorção E_{ad} é levemente maior para $D_{xy} = 17$ Å, ou seja, esse resultado nos permite avaliar que o *cluster* de Ni está mais fortemente adsorvido sobre o NTC com dimensões x e y iguais a 17 Å, o que na verdade reflete o fato de ser o comprimento adequado de caixa (super-célula), para o qual não ocorre interação com a imagem periódica. Outro ponto que vale salientar é que o comprimento 17 Å corresponde a super – célula do NTC (6,0) puro de dimensões $[12 + (d_{NTC(6,0)})]$ em x e y, pois 17 Å é igual a 12 Å de espaçamento em x e y entre NTCs, somado ao diâmetro do nanotubo, que nesse caso é $d_{NTC(6,0)} = 5,0$ Å. Cabe ainda ressaltar que, mesmo que aumentássemos o comprimento em x e y para a super-célula do sistema híbrido, com valores acima de 17 Å, as mudanças na E_{Ad} não seriam significativas, gerando apenas um elevado custo computacional.

Com relação ao momento magnético (m_T), essas propriedades não sofrem alterações significativas a medida que as dimensões em x e y da super-célula são aumentadas para o sistema híbrido [NTC (6,0) + *Cluster*], ou seja, o momento magnético mantém-se similar para essas variações no D_{xy} . No caso das propriedades estruturais, optamos por avaliá-las em separado, pois além de avaliar para o sistema híbrido, devemos avaliar as estruturas em separado. Assim, esses resultados são apresentados

na Tabela 9.

D_{xy} (Å)	$d_{av/NTC}$ (Å)	ECN_{NTC}	$d_{av/Ni6}$ (Å)	ECN_{Ni6}	D_{Ni-C} (Å)	NC_{Ni-C}
15	1,435	2,985	2,324	3,987	1,967	2,000
16	1,435	2,985	2,324	3,986	1,967	2,000
17	1,435	2,985	2,325	3,988	1,968	2,000

Tabela 9 - Propriedades estruturais para o sistema [NTC (6,0) + *Cluster*] para diferentes comprimentos D_{xy} (Å).

Pela análise da Tabela 9, as propriedades estruturais avaliadas para o NTC em separado, ou seja, o comprimento médio de ligação ($d_{av/NTC}$) e número de coordenação efetivo (ECN_{NTC}) permanecem similares à medida que são variados os valores de D_{xy} . A mesma tendência é observada para os resultados das características estruturais do *cluster* adsorvido sobre o nanotubo, ou seja, suas propriedades são muito similares.

Outra maneira de analisar as propriedades estruturais para os sistemas híbridos consiste em relacionar o comprimento médio de ligação e o número de coordenação, considerando apenas os átomos de Ni que se ligam aos átomos de C do NTC. Em outras palavras, para determinar o comprimento de ligação são somados todos os comprimentos de ligação entre um átomo de Ni e os de C (D_{Ni-C}) e dividido esse valor pelo número de ligações que os mesmos formam entre eles, ou seja, a média aritmética das ligações Ni-C. E, no caso do número de coordenação (NC_{Ni-C}), são apenas consideradas quantas ligações são formadas entre Ni e C, determinando-se assim o número de átomos de C vizinhos dos átomos de Ni.

Desse modo, os resultados dessa análise foram apresentados na Tabela 9 que, como podemos notar, seguem as mesmas tendências dos sistemas na forma pura, ou seja, a medida que são variados os valores de D_{xy} , as propriedades de D_{Ni-C} e NC_{Ni-C} permanecem praticamente as mesmas.

Executamos testes para determinar o número de células unitárias de NTC (C_{NTC}) necessárias para a adsorção dos *clusters* de Ni sem que houvesse interação entre os *clusters* adsorvidos. Em outras palavras, definimos qual o comprimento ótimo na direção de z para adsorver os *nanoclusters* sobre o NTC, de modo que os *clusters* possam ser inteiramente ancorados na superfície do nanotubo e de maneira que não ocorram interações entre as imagens dos *clusters* na direção z. Tais resultados são apresentados

na Tabela 10.

C_{NTC}	E_{Ad} (eV)	E (eV)	m_T (μ_B)
2	-1,502	-447,863	6,267
3	-1,437	-660,926	6,136
4	-1,440	-873,836	6,133

Tabela 10 – Número de células unitárias de NTC (C_{NTC}) na direção z para o sistema híbrido [NTC (6,0) + *Cluster*].

Como pode ser observado na Tabela 10, variamos o número de células unitárias de NTC (C_{NTC}) na direção z em 2, 3 e 4 vezes a célula unitária mínima. Os resultados para E_{Ad} apresentam que para 2 células a energia de adsorção é maior comparada aos outros valores maiores. Assim, para avaliar e definir C_{NTC} devemos atentar para E_{ad} , que em um primeiro momento nos conduz a um erro em acreditar que C_{NTC} igual a 2 seja um bom número de células unitárias de NTC (6,0) na direção z. Chegamos a essa conclusão, porque para os próximos dois valores de C_{NTC} observamos a estabilização da energia de adsorção.

Acreditamos que esse maior valor de E_{Ad} no caso de C_{NTC} igual a 2, ocorra devido a um efeito de interação na ancoragem dos *clusters* de Ni sobre a superfície do nanotubo. Quando a célula unitária é replicada, já que o sistema é periódico, o *cluster* acaba interagindo com sua imagem ao longo de z, em ambas as direções. Consequentemente, ocorre um falso-positivo em termos de valores de energia de adsorção.

Portanto, como desejamos estudar e determinar as propriedades apenas em relação ao comportamento da interação dos *clusters* de Ni com o NTC, não podemos permitir que haja interação entre as imagens de cada estrutura. Dessa forma, optamos por utilizar o nanotubo com C_{NTC} igual a 3, pois este valor permite que tenhamos no mínimo 10,5 Å de distância entre *clusters* na direção z.

Como explicado anteriormente, analisamos as propriedades estruturais para esse sistema híbrido, testado em diferentes tamanhos, em separado, onde os resultados são mostrados na Tabela 11.

C_{NTC}	d_{av-NTC} (Å)	ECN_{NTC}	d_{av-Ni6} (Å)	ECN_{Ni6}	D_{Ni-C} (Å)	NC_{Ni-C}
2	1,431	2,983	2,324	3,992	1,965	2,000
3	1,435	2,985	2,325	3,988	1,967	2,000
4	1,434	2,986	2,331	3,991	1,971	2,000

Tabela 11 - Propriedades estruturais para o número de células unitárias de NTC (C_{NTC}) na direção z, com relação ao sistema híbrido [NTC (6,0) + *Cluster*].

Por fim, as propriedades estruturais são mostradas na tabela acima, e os valores permanecem similares independentemente das variações do C_{NTC} do NTC. Sejam elas analisadas para NTC e *cluster* em separado ou constituindo o sistema híbrido. Assim como para os NTCs, analisamos a distância z entre as camadas D_{CG} do sistema híbrido [Grafeno + *Cluster*], como pode ser visto na Tabela 12.

D_{CG} (Å)	E_{Ad} (eV)	E (eV)	m_T (μ_B)
13	-1,081	-683,896	6,000
15	-1,046	-683,932	6,000
17	-1,055	-683,927	6,000

Tabela 12 – Propriedades energéticas e eletrônicas variando a distância z entre camadas (D_{CG} (Å)) para o sistema [Grafeno + *Cluster*].

Como pode ser visto na Tabela 12, variamos as distâncias entre camadas para valores de 13, 15 e 17 Å. Assim, os resultados obtidos para as propriedades listadas, foram similares. Porém, optamos por D_{CG} igual a 17 Å, pois depois da otimização apresentou distância de ~ 12 Å entre o *cluster* adsorvido sobre uma camada e a sua imagem na direção z. O intervalo de espaçamento de 12 Å entre os sistemas é um valor que nos assegura que não ocorrerá interação entre as imagens. Com relação às propriedades estruturais, analisamos separadamente, como apresentado na Tabela 13.

D_{CG} (Å)	d_{av-Gr} (Å)	ECN_{Gr}	d_{av-Ni6} (Å)	ECN_{Ni6}	D_{Ni-C} (Å)	NC_{Ni-C}
13	1,421	2,998	2,334	3,957	2,249	6,000
15	1,421	2,998	2,335	3,965	2,254	6,000
17	1,421	2,998	2,335	3,969	2,254	6,000

Tabela 13 - Propriedades estruturais para [Grafeno + *Cluster*] variando a distância z entre camadas (D_{CG} (Å)).

Como pode ser visto na Tabela 13, as propriedades estruturais também permanecem similares para todas as variações de D_{CG} , que, a princípio, pode corroborar para o fato de que o intervalo de 13 Å a 17 Å seja aceitável, porém como explicado anteriormente, optamos por 17 Å para os cálculos de interação dos *clusters* de Ni com o grafeno.

4.3.3 Resultados para a interação dos *Clusters* de Ni_n com NTCs e Grafeno

Depois dos testes de convergência, dos estudos dos sistemas puros e de um átomo de Ni interagindo com NTC, necessários para realizar cálculos precisos em relação ao comportamento da interação entre *clusters*, NTCs e grafeno. Performamos os cálculos dos sistemas híbridos, constituídos pelos *clusters* adsorvidos sobre NTC (6,0), (12,0) e grafeno. Onde construímos configurações dos sistemas híbridos, variando os sítios de adsorção iniciais dos *clusters* sobre os suportes carbonosos, de forma que os átomos de Ni possam interagir de distintas maneiras com os Cs e, que nos permita definir a tendência de adsorção dos *clusters* de Ni_6 sobre esses suportes de carbonosos. Assim, os resultados para a energia de adsorção em relação a interação do *cluster* de Ni_6 sobre os NTCs e grafeno são apresentados na Figura 16.

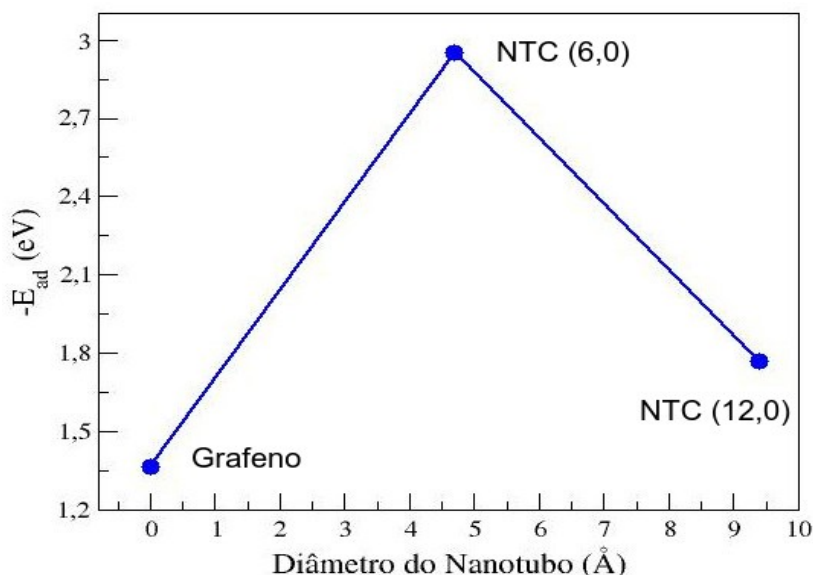


Figura 16 – Energia de adsorção (E_{ad}) do *cluster* Ni_6 sobre os NTCs e grafeno.

Como podemos observar na Figura 16, partindo do sistema [Grafeno + Ni_6] com diâmetro infinito, passando pelo [NTC (6,0) + Ni_6] maior curvatura (menor diâmetro) e

chegando ao [NTC (12,0) + Ni₆] menor curvatura (maior diâmetro), vemos que a E_{ad} para os sistemas se apresenta mínima para o *cluster* adsorvido sobre o grafeno, máxima para adsorção sobre o NTC (6,0) e intermediária para o NTC (12,0). Portanto, a energia de adsorção será maior em magnitude quando a ancoragem de Ni₆ for realizada sobre NTCs de maior curvatura possível e tornando-se menor em magnitude, com a diminuição da curvatura do nanotubo, sendo mínima em magnitude para um suporte sem curvatura como o grafeno. Esse resultado é muito importante e constitui uma informação importante a ser passada para grupos experimentais que pretendam desenvolver sensores.

Com relação a distância entre os átomos de Ni do *nanocluster* que estão ligados aos átomos de C do suporte carbonoso, ou seja, a distância média d_{Ni-C} , seus resultados e comportamentos são apresentados na Figura 17.

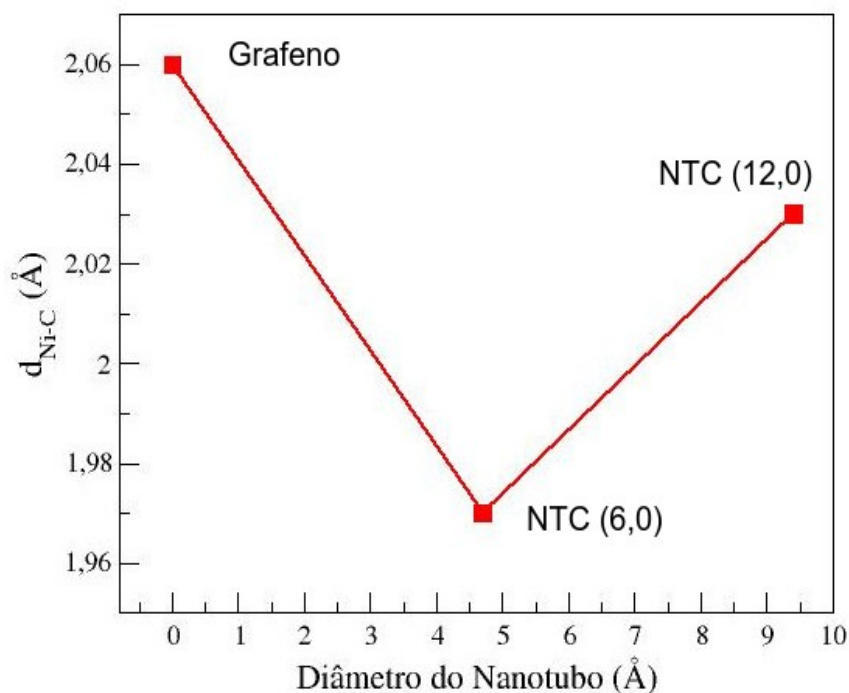


Figura 17 – Comprimento médio de ligação (d_{Ni-C}) em função do diâmetro.

Observamos que o comportamento de d_{Ni-C} expressa que a medida que a curvatura do NTC aumenta, a distância média do *cluster* de Ni₆ em relação ao nanotubo diminui. Sendo essa d_{Ni-C} aumentada a medida que a curvatura do nanotubo diminui, nesse caso representado pelo NTC (12,0) e, onde o Ni₆ se afasta ainda mais no caso extremo da adsorção do *nanocluster* sobre o grafeno (onde não há curvatura). Em outras palavras, o *cluster* estará em uma condição de maior afastamento com relação ao suporte, em casos de ausência de curvatura (grafeno) e, nas situações em que o diâmetro

é diminuído (maior curvatura), o *cluster* estará em condição de maior E_{ad} sobre o suporte NTC (6,0).

Portanto, analisando em conjunto os resultados para a E_{ad} e d_{Ni-C} , podemos afirmar que a presença de curvatura favorece a ancoragem de *nanoclusters* de Ni_6 , onde essa ancoragem se intensifica para situações de aumento de curvatura do suporte. Outro ponto que devemos avaliar é as formas de adsorção dos *clusters* de Ni_6 sobre NTCs e grafeno. Em outras palavras, como se dá a tendência de ancoragem nos sítios de adsorção sobre os suportes carbonosos. Assim, o comportamento de ancoragem é apresentado na Figura 18.

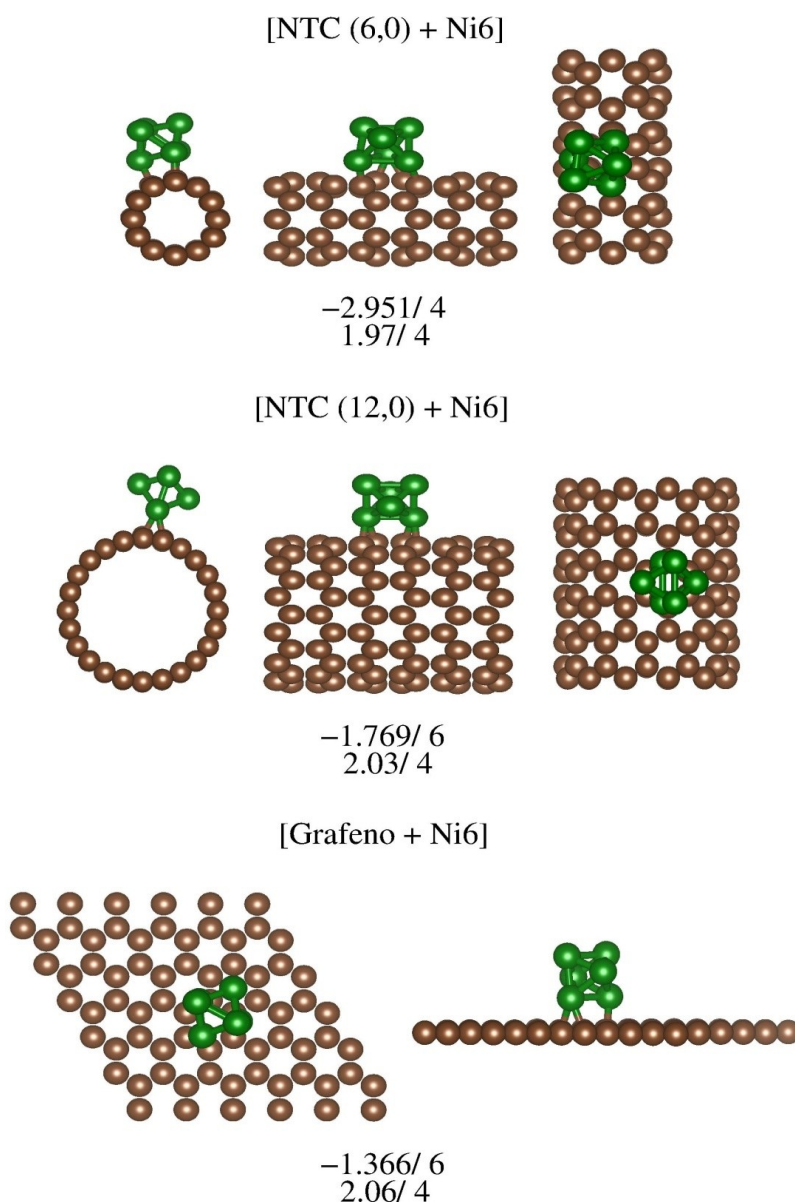


Figura 18 – Configurações mais estáveis para os sistemas híbridos. Abaixo de cada estrutura, temos valores para E_{ad} (eV), m_T (μ_B), d_{av} (Å) e NC.

Dessa forma, como podemos notar na Figura 18, os *cluster* de Ni_6 apresentam tendências a se posicionar sobre os hexágonos dos NTCs e grafeno, de modo que seja formado o máximo de adsorções do tipo *bridge* (cada átomo de Ni se liga a dois átomos de C), ou seja, durante as interações dos átomos do *cluster* Ni_6 sobre a superfície dos suportes carbonosos, esses buscam por um posicionamento que permita o máximo de adsorções em sítios *bridge*, como pode ser visto na Figura 18.

Essa tendência está de acordo com os resultados apresentados para a interação de um único átomo de Ni adsorvido sobre o NTC (6,0) apresentado em trabalhos anteriores da Iniciação Científica. Consequentemente, confirmamos que as adsorções são preferencialmente em sítios do tipo *bridge*, onde essas estruturas finais apresentam maior estabilidade nesse tipo de sítio, se compararmos ao outros (*top* e *hollow*).

Dessa forma a mesma condição é satisfeita para o Ni_6 sobre NTCs e grafeno, sendo o *cluster* mais estável e de maior simetria de todo conjunto de *clusters* calculados no início da seção de resultados, que encontra uma condição de maior estabilidade na adsorção de cada um de seus componentes posicionando cada átomo de Ni entre dois átomos de C do suporte, ou seja, em sítios do tipo *bridge*. Além disso, como podemos notar na Figura 18, a situação de maior intensidade de ancoragem se dá pela adsorção da face triangular do *cluster* sobre o NTC (6,0), onde os átomos dos vértices desse triângulo se posicionam entre dois átomos de carbono do nanotubo. E, para o caso da ancoragem do cluster de Ni_6 sobre o NTC (12,0) e grafeno, observamos diferenças, como pode ser notado na Figura 18, sendo essas adsorções similares entre si e diferentes da adsorção realizada sobre o NTC (6,0).

Além das propriedades energéticas e as formas de adsorção do *nanoclusters* sobre os suportes carbonosos, a Figura 18 apresenta também as propriedades eletrônicas e estruturais dessas ancoragens de Ni_6 sobre os NTCs e grafeno. Dessa forma, podemos ver que o momento magnético tem aumento para as adsorções sobre o NTC (12,0) e grafeno, ou seja, quando o *cluster* possui uma menor E_{ad} sobre esses suportes, o m_T aumenta. Adsorções feitas sobre suportes de menor curvatura (ou ausência dela) conduzem para a elevação dessa propriedade. Assim, constatamos que o diâmetro do nanotubo influencia no momento magnético total do sistema, assim como o número de ligações que os átomos de Ni_6 formam sobre o NTC também influencia nessa propriedade, apresentando-se maiores valores de m_T para um maior número de sítios *bridge* formados como, por exemplo, no caso do NTC (12,0) e do grafeno, que apresentam a formação de dois sítios *bridge*, ao contrário da adsorção feita sobre o NTC (6,0) que

apresenta apenas a formação de um sítio *bridge*. Com relação às propriedades estruturais, o d_{Ni-C} foi apresentado na Figura 17 e o NC (número de coordenação) pode ser visto na Figura 18, onde seus valores aumentam para ancoragens realizadas no NTC (12,0) e grafeno. Tal resultado ocorre devido à formação de mais sítios do tipo *bridge*. Portanto, com todos esses resultados reunimos informações necessárias para o entendimento do comportamento da interação desses sistemas, bem como, a determinação das propriedades dos mesmos.

5 Conclusões

Concluimos que com o presente trabalho foi possível estudar *clusters* de Ni_n ($n = 2$ até 7 átomos), NTCs e grafeno, na forma pura e a interação de Ni (átomo e cluster) com esses materiais baseados em C. Desse modo, reunimos informações do comportamento desses materiais em tais formas, além de determinarmos suas propriedades.

Para tal realizamos testes de convergência dos sistemas escolhidos na forma pura e interagindo uns com os outros, a fim de definir os parâmetros necessários para que pudéssemos estudar e entender esses sistemas de forma precisa, sem que detalhes computacionais interferissem negativamente nos resultados, vindo a causar desvios nos resultados finais.

No caso dos testes de convergência dos *clusters* de Ni_n , os resultados indicaram que o valor de $\text{ENCUT} = [1,0 \times \text{ENMAX}]$ para a otimização das estruturas de Ni_n é a energia de corte suficiente para a uma otimização precisa. Com relação aos testes para definir as dimensões da super-célula que conterà os *clusters* de Ni_n para os cálculos, fizemos uso do *cluster* de Ni_7 , sendo o *cluster* de maior tamanho. Onde os resultados apresentaram uma diminuição na oscilação das propriedades a medida que aumentamos as dimensões da super-célula em x, y e z. Esse fato corrobora e mostra que o tamanho que usamos para as dimensões da super-célula, com comprimentos de 14 Å nas dimensões x, y e z, são bons valores.

Depois de definidos os parâmetros de cálculo necessários, geramos um conjunto de estruturas de Ni_n para serem calculadas, onde os resultados mostraram que as propriedades dos *nanoclusters* são dependentes do número de átomos no sistema e que elas variam a medida que os mesmos são adicionados ao *cluster*. Por exemplo, as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais aumentam suas intensidades com o aumento de átomos de Ni_n no sistema. Além disso, notamos que os *clusters* seguem uma tendência de maior estabilidade relativa à medida que assumem formas tridimensionais. O Ni_6 se apresenta como o *nanocluster* de maior estabilidade relativa, sendo esse um *cluster* de alta simetria.

Posteriormente, realizamos testes para definir os parâmetros de cálculo para os NTCs e grafeno puros. Assim os resultados mostraram que 1,42 Å é o melhor valor para o comprimento de ligação C-C em termos de convergência e energia, as propriedades

mantêm-se praticamente inalteradas com as variações no comprimento C-C, o momento magnético não altera significativamente, as propriedades estruturais seguem a mesma tendência. Para o ENCUT, definimos $[1,0 \times (ENMAX)]$ como sendo um valor ótimo para a otimização das estruturas, onde propriedades com m_T , d_{av} e ECN se mostram similares, apresentando apenas valores distintos para E (eV). Testamos também os pontos **ks** para os cálculos de NTCs e grafeno, optamos por $1 \times 1 \times 15$. Para as dimensões da super-célula, optamos por $D_{ET} (\text{\AA}) = [12 + (d \text{ NTC}(6,0))]$ para os cálculos que envolviam NTCs.

Além disso, testamos os pontos **ks** para o grafeno, onde optamos por $6 \times 6 \times 1$ pontos **ks**, por apresentar uma boa convergência e uma boa relação custo-benefício. Posteriormente, estudamos NTCs de distintos diâmetros, onde constatamos que as propriedades permanecem similares à medida que o diâmetro do NTC varia. Porém, ocorrendo mudanças no momento magnético, como o aumento nessa propriedade em função do diâmetro. Assim, como mudanças na geometria espacial do NTC (5,0), ou seja, a transformação estrutural para uma nanocápsula.

Realizamos também o estudo da interação de um único átomo de Ni sobre o NTC (6,0), a fim de entender e prever o comportamento desse metal interagindo com nanotubo. Assim, os resultados indicaram que variações feitas nas adsorções iniciais resultam em sistemas otimizados com distintas condições de estabilidade energética. Com relação aos sítios de adsorção, o átomo de Ni tende a encontrar maior estabilidade em sítios do tipo *bridge*, onde constatamos por esses resultados, que um único átomo de Ni é mais fortemente adsorvido na superfície externa do NTC (6,0) do que na superfície interna do NTC.

Outros testes que executamos foram para os *clusters* de Ni adsorvidos sobre os NTCs e o grafeno, onde os resultados para as dimensões da super-célula nos permitiram avaliar que o *cluster* de Ni está mais bem adsorvido sobre o NTC com dimensões x e y iguais a 17 Å. Além disso, o sistema como um todo apresenta maior estabilidade relativa para 17 Å, comparado com os outros valores de comprimentos nas direções x e y. Também executamos testes para determinar o número de células unitárias de NTC necessárias para a adsorção dos *clusters* de Ni, nesse teste decidimos pelo NTC de C_{NTC} igual a 3 para os cálculos de interação dos *clusters* com os NTCs, pois este permite que tenhamos no mínimo 10,5 Å de distância entre *clusters* na direção z.

Depois de todos os testes realizados para todos os sistemas na forma pura e funcionalizado com um átomo de Ni, realizamos os estudos do efeito da curvatura dos NTCs na ancoragem dos *clusters* de Ni. Desse modo, construímos configurações dos

sistemas híbridos variando os sítios de adsorção iniciais dos *clusters* sobre os suportes carbonosos, de forma que os átomos de Ni pudessem interagir de distintas maneiras com os Cs e que nos permita definir a tendência de adsorção dos *clusters* de Ni₆.

Os resultados para essa interação indicaram que a energia de adsorção será maior em magnitude quando a ancoragem de Ni₆ for realizada sobre NTCs de maior curvatura possível e tornando-se menor em magnitude, com a diminuição da curvatura do nanotubo, sendo mínima em magnitude para um suporte sem curvatura como o grafeno. O comprimento médio de ligação dos átomos do *cluster* indicaram que a medida que a curvatura do NTC aumenta, a distância média do *cluster* de Ni₆ para com o nanotubo diminui. Com relação aos sítios de adsorção os *clusters* de Ni₆ apresentaram tendências a se posicionar sobre os hexágonos dos NTCs e grafeno, de modo que seja formada adsorções do tipo *bridge*. Durante as interações dos átomos do *cluster* Ni₆ sobre a superfície dos suportes carbonosos, esses buscam por um posicionamento que permita adsorções em sítios *bridge*. Assim, a mesma condição é satisfeita para o Ni₆ sobre NTCs e grafeno, sendo esse o *cluster* mais estável e de maior simetria de todo conjunto de *clusters* calculados. Encontramos assim uma condição de maior estabilidade na adsorção do *cluster*, pelo posicionando de cada átomo de Ni entre dois átomos de C do suporte, ou seja, em sítios do tipo *bridge* sobre o suporte baseado em C.

Com relação às demais propriedades, podemos observar que o momento magnético tem aumento para as adsorções sobre o NTC (12,0) e grafeno, ou seja, quando o *cluster* possui um valor menor de E_{ad} sobre esses suportes. Assim, adsorções feitas sobre suportes de menor curvatura (ou ausência dela) conduzem para a elevação dessa propriedade. No caso das propriedades estruturais, seus valores aumentam para ancoragens realizadas no NTC (12,0) e grafeno, onde esse resultado é devido a ocorrência da formação de mais sítios do tipo *bridge*. Portanto, nosso estudo permite reunir informações sobre o comportamento desses materiais quando funcionalizados, bem como, a determinação das propriedades do sistema híbrido a medida que a curvatura é variada. Desde os casos de maior curvatura, menor curvatura e ausência da mesma, para os suportes baseados em C. Dessa forma, podemos definir propriedades dos sistemas e estudá-las futuramente em potenciais aplicações como células de armazenamento de energia e dispositivos sensores de moléculas nocivas ao meio ambiente.

6 Referências

ACAR, CANAN; DINCER, IBRAHIM. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **Int. J. Hydrogen Energy**, 39, 1-2 (2014).

ALONSO, JULIO A. **Structure and Properties of Atomic Nanoclusters**. 1 ed. London: Imperial College Press, (2005).

ANANIKOV, V.P. Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis. **ACS Catal.**, 5, 1964–1971 (2015).

ASHCROFT, NEIL W.; MERMIN, N. DAVID. **Física do Estado Sólido**. Cengage, (2011).

BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Rev. Mod. Phys.**, 77, No. 1, (2005).

BAUGHMAN, RAY H.; ZAKHIDOV, ANVAR A.; DE HEER, WALT A. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications. **Science**, 297, (2002).

BITTENCOURT, C.; FELTEN, A.; GHIJSEN, J.; PIREAUX, J.J.; DRUBE, W.; ERNI, R.; VAN TENDELOO, G. Decorating carbon nanotubes with nickel nanoparticles. **Chem. Phys. Lett.**, 436, 368–372 (2007).

BLOCHL, P.E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B** 50, 17953 (1994).

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia Dos Materiais Uma Introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, (2007).

CAPELLE, KLAUS. **A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory**. Brazilian Journal

of Physics, 36, no. 4A (2006).

CORNELIO, B.; RANCE, G.; LARONZE-COCHARD, M.; FONTANA, A.; SAPI, J.; KHLOBYSTOV, A.N. Palladium nanoparticles on carbon nanotubes as catalysts of cross-coupling reactions. **J. Mater. Chem. A**, 1, 8737–8744 (2013).

CUSTODIO, ROGÉRIO. Uma forma Simplificada de deduzir as Equações de Hartree e Hartree-Fock. **Quim. Nova**, 38, 995-1001 (2015).

CUONG, T.N.; SUGIYAMA, A.; FUJIWARA, A.; MITANI, T.; CHI, D.H. Density functional study of Pt₄ clusters adsorbed on a carbon nanotube support. **Phys. Rev. B**, 79, 235417 (2009).

DAG, S.; OZTURK, Y.; CIRACI, S.; YILDIRIM, T. Adsorption and dissociation of hydrogen molecules on bare and functionalized carbon nanotubes. **Phys. Rev. B**, 72, 155404 (2005).

DA FONSECA, A. F. **Mini-Curso: Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos Nanotubos de Carbono**. Universidade Federal Fluminense - Instituto de Ciências Exatas (ICEx) (2011).

DE VOLDER, MICHAEL F.L.; TAWFICK, SAMEH H.; BAUGHMAN, RAY H.; HART, JOHN A. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, 339, 535-539 (2013).

FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma Abordagem de Primeiros Princípios**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Física), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, (2003).

FILHO, ANTÔNIO G. DE SOUZA; FAGAN, SOLANGE B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Quím. Nova**, 30, 7 (2007).

JONES, R.O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Rev. Mod. Phys.**, Vol. 87, No. 3, July–September (2015).

LEE, JUNG W.; KIM, HYUN S.; LEE, JAU Y.; KANG, JEUNG K. Hydrogen storage and desorption properties of Ni-dispersed carbon nanotubes. **App. Phys. Lett.**, 88, 143126 (2006).

LI, KUNJIE; WANG, WENCHUAN; CAO, DAPENG. Metal (Pd, Pt)-decorated carbon nanotubes for CO and NO sensing. **Sensors and Actuators B**, 159, 171– 177 (2011).

LI, K.-Y.; TSAI, W.-T; YANG, T.-J. Effect of Ni nanoparticle distribution on hydrogen uptake in carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, 196, 3389–3394 (2011).

LIU, CHANG; CHENG, HUI-MIN. Carbon nanotubes for clean energy applications. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 38, R231–R252 (2005).

LIU, XIAOJIE; WANG, CAI-ZHUANG; LIN, HAI-QING; HO, KAI-MING. Magnetic Moment Enhancement for Mn 7 Cluster on Graphene. **J. Phys. Chem. C**, 118, 19123–19128 (2014).

HAFNER, JÜRGEN. Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. **J. Comput. Chem.**, 29, 2044–2078 (2008).

HIRSCH, ANDREAS. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41, 11 (2002).

KANAMITSU, K.; SAITO, S. Geometries, Electronic Properties, and Energetics of Isolated Single Walled Carbon Nanotubes. **J. Phys. Soc. Jpn.**, 71, 2, (2002).

KAXIRAS, EFTHIMIOS. **Atomic and Electronic Strucuture of Solids**. 1 ed. London: Cambridge University Press, (2003).

KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. 5 ed. John Wiley & Sons, Inc., (1978).

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation

Effects. **Phys. Rev. A**, 40, 11331 (1965).

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, 54, 11169 (1996).

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. **Phys. Rev. B**, 49, 14251 (1994).

QI, Q.; LIU, HUILING, L. FENG, W.; TIAN, H.; XU, H.; HUANG, X. Theoretical investigation on the interaction of subnano platinum clusters with graphene using DFT methods. **Computational Materials Science**, 96, 268–276 (2015).

PALANDI, JOECIR. **Introdução ao método do funcional da densidade**. 34 f. Monografia (Exame de qualificação para doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, (2004).

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation for the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, 45, 13244 (1992).

PERDEW, J.P.; BURKE, S.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, 77, 3865 (1996).

PIOTROWSKI, M.J. **Estudo de Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas de Clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃**. 111 f. Dissertação de Mestrado – Universidade federal de Santa Maria, Santa Maria, (2009).

PIOTROWSKI, MAURÍCIO. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Partículas de 13 Átomos e 55 Átomos de Metais de Transição**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Física), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, (2012).

RANDVIIR, EDWARD P.; BROWNSON, DALE A.C; BANKS, CRAIG E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. **Materials Today**, 17, Number 9 (2014).

RATHER, S.-U.; NAHM, K.S. Hydrogen uptake of high-energy ball milled nickel-multiwalled carbon nanotube composites. **Materials Research Bulletin**, 49, 525–530 (2014).

RODRÍGUEZ-KESSLER, P.L.; RODRÍGUEZ-DOMÍNGUEZ, A.R. Stability of Ni Clusters and the Adsorption of CH₄ : First-Principles Calculations. **J. Phys. Chem. C**, 119, 12378–12384 (2015).

SAHOO, S.; GRUNER, M.E.; KHANNA, S.N.; ENTEL, P. First-principles studies on graphene-supported transition metal clusters. **J. Chem. Phys.** 141, 074707 (2014).

SHOLL, DAVID; STECKEL, JANICE A. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**. 1 ed. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc., (2009).

STAYKOV, A.; OOISHI, Y.; ISHIHARA, T.J. Immobilizing Metal Nanoparticles on Single Wall Nanotubes. Effect of Surface Curvature. **J. Phys. Chem. C**, 118, 8907–8916 (2014).

VERDINELLI, VALERIA; GERMÁ, ESTEFANÍA; LUNA, CARLA R.; MARCHETTI, JORGE M.; VOLPE, MARÍA A.; JUAN, ALFREDO. Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Ru-Decorated (8,0) Single-Walled Carbon Nanotube. **J. Phys. Chem. C**, 118, 27672–27680 (2014).

VIANNA, JOSÉ D.M.; FAZZIO, ADALBERTO; CANUTO, SYLVIO. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, (2004).

ZANOLLI, Z.; CHARLIER, J.C. Single-Molecule Sensing Using Carbon Nanotubes Decorated with Magnetic Clusters. **ACS Nano**, 6 (12), 10786–10791 (2012).

ZHANG, TING; MUBEEN, SYED; MYUNG, NOSANG V.; DESHUSSES, MARC A. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. **Nanotechnology**, 19, 332001 (2008).

WATSON, G.W.; WELLS, R.P.K; WILLOCK, D.J.; HUTCHINGS, G.J. A Comparison of the Adsorption and Diffusion of Hydrogen on the {111} Surfaces of Ni, Pd, and Pt from Density

Functional Theory Calculations. **J. Phys. Chem. B**, 105, 4889-4894 (2001).

WEI, DI; KIVIOJA, JANI. Graphene for energy solutions and its industrialization. **Nanoscale**, 5, 10108–10126 (2013).

YILDIRIM, T.; CIRACI, S. Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High Capacity Hydrogen Storage Medium. **Phys. Rev. Lett.**, 94, 175501 (2005).