

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Estudo Computacional do Indicador Teórico de
Nanoclusters de Metais de Transição Aplicados em Processos de
Crescimento de Nanotubos de Carbono**

Carina de Souza Teixeira Peraça

Pelotas, Julho de 2020

Carina de Souza Teixeira Peraça

**Estudo Computacional do Indicador Teórico de Nanoclusters de
Metais de Transição Aplicados em Processos de Crescimento de
Nanotubos de Carbono**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Maurício Jeomar Piotrowski

Coorientador: Glaucio Régis Nagurniak

Pelotas, Julho de 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

P426e Peraça, Carina de Souza Teixeira

Estudo computacional do indicador teórico de nanoclusters de metais de transição aplicados em processos de crescimento de nanotubos de carbono / Carina de Souza Teixeira Peraça ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador ; Glaucio Régis Nagurniak, coorientador. — Pelotas, 2020.

134 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Nanocluster. 2. Nanotubos de carbono. 3. Catálise. 4. Estados D. 5. Metais de transição. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Nagurniak, Glaucio Régis, coorient. III. Título.

CDD : 620.193

Carina de Souza Teixeira Peraça

Título: Estudo Computacional do Indicador Teórico de Nanoclusters de Metais de Transição Aplicados em Processos de Crescimento de Nanotubos de Carbono

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 31 de julho de 2020

Banca examinadora:

Maurício Jeomar Piotrowski (Orientador)



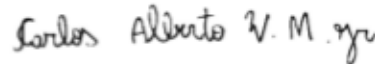
Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Rodrigo Barbosa Capaz



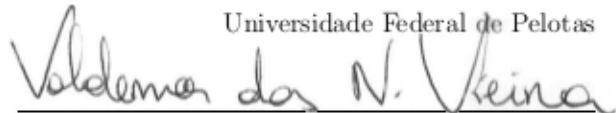
Doutor em Física
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Carlos Alberto Vaz de Moraes Júnior



Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Valdemar das Neves Vieira



Dr. em Ciências
Universidade Federal de Pelotas

AGRADECIMENTOS

Sou grata, antes de tudo, aos meus pais, João e Carla, e minha irmã, Thairize, por apoiarem todos os meus sonhos e planos. Gostaria de agradecer também a minha enorme família: avós, sogros, padrinhos, madrinhas, primos, tios, tias e “co-tias”, por todo suporte, incentivo, carinho e atenção.

Ao Prof. Dr. Maurício Piotrowski, pela orientação, os ensinamentos, a paciência, a confiança e as oportunidades oferecidas, gostaria de dizer: muito obrigada! Da mesma forma, a todos os membros do GTCMC-UFPEL, manifesto meu carinho e gratidão.

Agradeço ao Prof. Dr. Juarez L. F. da Silva e a todo grupo QTNano, que tão carinhosamente me receberam nas dependências do Instituto de Química de São Carlos. Obrigada prof. Juarez por todos os momentos de aprendizagem, pelos “puxões de orelha” e pela oportunidade de trabalhar nesta equipe.

Sou grata ao Dr. Glaucio Nagurniak, meu co-orientador, e a Dr^a. Karla Andriani por terem me apresentado este universo lindo que é a química. Obrigada a vocês dois por todos os ensinamentos, conselhos, risadas, caronas para eventos e bolos com café.

Não posso deixar de agradecer a prof^a. Dr^a. Cristina Maria Rosa, que me mostrou, paralelamente ao desenvolvimento deste trabalho, que tão importante quanto fazer ciência, é torná-la acessível à todas as pessoas. Espero que um dia eu consiga produzir e ensinar ciência como, tão bem fazem, todos os professores e professoras aqui citados.

Quero agradecer especialmente ao Giovanni Ávila, primeira pessoa a manifestar apoio quando decidi estudar física. Obrigada, Gio, por ter sido, durante todos estes anos, companheiro, ouvido e abraço.

Aos queridos Ananda Ramires, Xã Pereira, Maurício Moreira, Julian Zanon, Shea Camilo e Jaque Oliveira: obrigada. Vocês são os ombros amigos mais amigos que esta atrapalhada mestranda poderia ter.

Agradeço aos órgãos de fomento, CAPES, CNPQ e FAPERGS, pela bolsa de estudos e apoio financeiro em viagens e eventos.

Por fim, serei sempre grata a Universidade Federal de Pelotas, ao Departamento de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Física, por terem permitido que eu fizesse da UFPEL, minha segunda casa.

RESUMO

PERAÇA, Carina de Souza Teixeira, **Estudo Computacional do Indicador Teórico de Nanoclusters de Metais de Transição Aplicados em Processos de Crescimento de Nanotubos de Carbono** Julho de 2020, 134p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Julho de 2020.

Em processos catalíticos, o conhecimento a respeito das propriedades que caracterizam os elementos envolvidos é de grande importância para o entendimento das reações químicas. Assim, tornam-se necessários indicadores que apontem componentes adequados ao papel de catalisador em processos como, por exemplo, o método de deposição química a vapor (CVD), que permite o crescimento de nanotubos de carbono (NTCs). Neste trabalho, relatamos um estudo, com base na teoria do funcional da densidade, sobre nanoclusters de metais de transição, de 13 átomos, interagindo com fragmentos de nanotubos de carbono de quiralidades *zigzag* (5,0) e *armchair* (3,3). Foram consideradas todas as espécies de metais de transição da tabela periódica como possíveis candidatos a catalisadores para o método de deposição química a vapor. O nanocluster de configuração icosaédrica foi o modelo escolhido para simular as sementes de nucleação dos fragmentos curtos de nanotubos de carbono formados no início do processo de crescimento. As propriedades energéticas e estruturais de todos os sistemas otimizados apresentaram forte dependência da ocupação dos estados *d* ligantes e anti-ligantes. Neste sentido, o centro de gravidade da banda *d* mostrou-se um bom indicador para os metais considerados melhores candidatos à interação com os fragmentos de NTCs, sendo estes Sc-Cu; Y-Nb; Pd, Lu, Hf e Pt. Em termos de estabilidade, a interação com o nanotubo é favorável à todos os metais estudados, tendo-se apresentado como mais estáveis, os sistemas associados aos nanotubos *zigzag*, fato que se confirma em razão da curta distância entre os átomos de metal e carbono. As previsões a respeito dos melhores candidatos à catálise são reforçadas pela relação linear entre energia de adesão, fator que determina a estabilidade, e centro de gravidade da banda *d*. Os valores de energia de adesão indicam que a intensidade da interação entre nanoclusters e fragmentos de NTCs é reduzida em função da ocupação dos estados *d*. Em consequência disto, os descritores analisados nesta dissertação podem ser considerados promissores para a descrição do processo de catálise de crescimento de NTCs em reações de CVD.

Palavras Chave: nanocluster, nanotubos de carbono, catálise, estados *d*, metais de transição

ABSTRACT

PERAÇA, Carina de Souza Teixeira, **Theoretical Indicator of Transition Metal Nanoclusters Applied to the Carbon Nanotubes Growth Process** Julho de 2020, 134p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Julho de 2020.

In catalytic processes, the knowledge about the properties of the elements plays a very important role in understanding the chemical reactions. Thus, it is necessary to find indicators to point out the best catalyst components for processes such as the chemical vapour deposition method, which allows the carbon nanotubes (CNTs) growth. In this work, we report a density functional theory study, about the 13-atom transition metal nanoclusters, interacting with zigzag (5,0) and armchair (3,3) carbon nanotube fragments. All transition metals species from the periodic table were considered as possible candidates for catalysts in chemical vapour deposition method. The icosahedral configuration was found to be a good model to simulate the nucleation seed in the case of the short carbon nanotube fragments that are initially formed during the growth process. The energetic and structural properties of all optimized systems showed a strong dependence on the occupation of the bonding and antibonding d -states. In this sense, the center of gravity of the occupied d -states for nanoclusters is found to be a good indicator to reveal the best candidates for the interaction with the carbon nanotubes, namely, Sc-Cu; Y-Nb; Pd, Lu, Hf and Pt. In terms of stability, the interaction with the nanotube is favorable to all studied metals. However, the systems associated with the zigzag nanotubes are more stable than armchair ones. This fact is confirmed in reason of the short distance between the metal and carbon atoms. The predictions regarding the best candidates for catalysis are reinforced by the linear relationship between adhesion energy, a factor that determines the stability, and the center of gravity of the d -states. The adhesion energy values indicate that the intensity of the interaction between nanoclusters and CNT fragments is reduced according to the d -states occupation. As a result, the model proposed in this dissertation, is able to provide a good descriptor for indicating the best 13-atom transition-metal candidates in the chemical vapour deposition process.

Key-words: nanocluster, carbon nanotubes, catalysis, d -states, transition metal

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Nanoclusters Metálicos	19
1.2 Nanotubos de Carbono	22
1.3 O uso de Nanoclusters no Crescimento de Nanotubos de Carbono	25
1.4 Objetivos	27
2 METODOLOGIA	29
2.1 O Problema de Muitos Corpos	29
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	31
2.1.1.1 Problema de Estrutura Eletrônica	32
2.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	33
2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn	34
2.2.2 Equações de Kohn-Sham	36
2.2.3 Funcionais de Troca e Correlação	40
2.2.4 Correções de van der Waals	43
2.2.5 Efeitos de Acoplamento Spin-Órbita	47
2.2.6 Funções de Base	51
2.2.6.1 Condições Periódicas de Contorno	51
2.2.6.2 Ondas Planas como Função de Base	52
2.2.6.3 O Método do Projetor de Ondas Aumentadas	53
2.3 Pacote Computacional	60
3 RESULTADOS	63
3.1 Configurações Atômicas	63
3.1.1 Nanoclusters de Metais de Transição	63
3.1.2 Nanotubos de Carbono	69
3.1.3 Nanoclusters de Metais de Transição e Nanotubos de Carbono	71
3.2 Propriedades dos Sistemas MT ₁₃ -NTC	73
3.2.1 Energia de Adesão	73
3.2.2 Número de Coordenação Efetivo e Comprimento de Ligação Médio	78

3.2.3	Momento Magnético Total	84
3.2.4	Modelo da Banda d	87
3.2.5	Centro de Gravidade da Banda d para os nanoclusters MT_{13}	88
4	CONCLUSÃO	91
A	APÊNDICE A	95
A.1	Método de Thomas-Fermi	95
A.2	Métodos de Hartree e Hartree-Fock	98
A.2.1	Método de Hartree	98
A.2.2	Método de Hartree-Fock	100
B	APÊNDICE B	103
B.0.1	Frequências Vibracionais	103
C	APÊNDICE C	107
C.1	Número de Coordenação Efetivo e Comprimento de Ligação Médio	107
D	APÊNDICE D	109
D.1	Fragmentos de Nanotubos de Carbono	109
D.2	Testes de Momento Magnético Total	112
E	APÊNDICE E	117
E.1	Interação entre Nanotubos de Carbono e Nanoclusters MT_{13} na Configuração de Menor Energia	117
F	APÊNDICE F	119
F.1	Coefficientes de Regressão Linear	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Imagem de campo escuro anular combinada a microscopia de transmissão eletrônica de nanoclusters de Au ₅₆₁ nas configurações cuboetaédrica e decaédrica. Figura adaptada de [1].	19
1.2 Configurações atômicas de nanoclusters cuboetaédricos contendo de 13 a 561 átomos. Figura adaptada de [2].	20
1.3 Configurações de menor energia para nanoclusters de 13 átomos correspondentes aos 30 metais de transição das séries 3 <i>d</i> , 4 <i>d</i> e 5 <i>d</i> da tabela periódica. Átomos de diferentes cores no mesmo nanocluster indicam diferentes configurações de spin. Figura adaptada de [3].	21
1.4 a) Nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT). b) Nanotubos de carbono de camada simples (SWCNT). c) Imagem TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>) de um nanotubo de múltiplas camadas [4]. d) Imagem TEM de nanotubos de camada simples [5].	22
1.5 a) Folha de grafeno indicando os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , o vetor quiral \vec{C}_h e o vetor de translação \vec{T} . As linhas tracejadas indicam a direção de enrolamento dos nanotubos <i>armchair</i> (<i>n,n</i>) e <i>zigzag</i> (<i>n,0</i>). b) Estruturas de nanotubos <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> e <i>quiral</i> . Figura adaptada de [6].	24
1.6 Células unitárias de nanotubos (9,0) e (5,5), formadas pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h [7].	24
1.7 a) Representação esquemática do método CVD para o processo de crescimento de nanotubos de carbono. b) Representação simplificada do crescimento de nanotubos durante o processo de CVD. Figura adaptada de [8].	26
1.8 Imagem de microscopia eletrônica de varredura de NTCs crescidos sobre substrato de Al e Fe. Imagem adaptada de [9].	27
2.1 Diagrama esquemático da solução do problema autoconsistente.	39
2.2 Representação esquemática do particionamento da função de onda exata no método PAW.	55
2.3 (a) Representação esquemática das unidades de repetição correspondentes à célula unitária contendo um nanocluster icosaédrico de 13 átomos centrado. (b) Representação de uma célula unitária contendo um nanocluster icosaédrico, cercado por vácuo.	61
3.1 Nanoclusters de metal de transição na configuração ICO otimizados via DFT-PBE. A posição de cada nanocluster apresentado na figura está relacionado a localização do respectivo MT na tabela periódica.	64

3.2	Energia de ligação dos nanoclusters MT_{13} , compostos por metais das séries $3d$, $4d$ e $5d$, em função do número atômico.	65
3.3	a) Número de coordenação efetivo (ECN) e b) comprimento médio de ligação (d_{av}) para os sistemas MT_{13} , em função do número atômico.	66
3.4	Momento magnético total dos nanoclusters de metais de transição, compreendidos nas séries $3d$, $4d$ e $5d$, na fase gasosa, em função do número atômico. . .	67
3.5	Fragmentos de NTC de quiralidade <i>armchair</i> (3,3) e <i>zigzag</i> (5,0), com saturação de hidrogênios na borda contrária a região determinada para a adsorção do nanocluster.	69
3.6	Sistemas MT_{13} -NTC com nanotubos de quiralidade <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> otimizados com DFT-PBE. A posição de cada sistema apresentado na figura está relacionada a localização do seu respectivo MT na tabela periódica.	71
3.7	Representação esquemática dos sítios de adsorção do nanocluster de configuração ICO na fase gasosa e em interação com nanotubos de carbono de quiralidade <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>	73
3.8	Energia de adesão entre nanotubos de carbono e nanoclusters de metais de transição calculadas com PBE, PBE+vdW, PBE+vdW+SOC, em função do número atômico.	75
3.9	Distância média entre átomos de MT e carbono (d_{m-c}) para sistemas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> com e sem correções de vdW, em função do número atômico.	76
3.10	Gráficos com os valores de ECN para os sistemas metálicos na fase gasosa e após a adesão dos tubos, em função do número atômico. Os valores obtidos foram calculados via funcionais PBE, PBE+vdW e PBE+vdW+SOC.	78
3.11	Gráficos com os valores de d_{av} para os sistemas metálicos na fase gasosa e após a adesão dos tubos, em função do número atômico. Os valores obtidos foram calculados via funcionais PBE, PBE+vdW e PBE+vdW+SOC.	81
3.12	Gráficos do momento magnético total de sistemas de nanoclusters de metais de transição associados a nanotubos de carbono de quiralidades <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> , em função do número atômico.	85
3.13	Formação de ligação química entre um adsorbato e uma superfície metálica. Adaptado de [10].	87
3.14	(a) Centro de gravidade dos estados d ocupados dos 30 MTs, em função do número atômico. Em vermelho, os valores minoritários ε_{down} , em verde os valores majoritários ε_{up} e em preto a média entre as duas contribuições. (b) Energia de adesão em função do centro de gravidade dos estados d ocupados para os MT_{13} interagindo com nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . As linhas indicam um <i>fitting</i> linear [11].	89

D.1	Fragmentos de nanotubos de quiralidade <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> , saturados com hidrogênio, contendo diferentes tamanhos de células unitárias e conectados a clusters de metais de transição (MT). A nomenclatura $MT_{13}\text{-NTC}(x,y)\text{-}n$, indica o metal de transição (MT) que compõe o sistema de 13 átomos associado ao NTC de quiralidade (x,y) , com número de células unitárias n , que varia de 1 a 4 para sistemas <i>zigzag</i> e de 2 a 6 para sistemas <i>armchair</i>	109
D.2	Gráfico com valores de energia de adesão para os sistemas com diferentes fragmentos de nanotubos para os nanoclusters Co_{13} , Cu_{13} , Fe_{13} e Ni_{13} com NTCs <i>armchair</i> (3,3) de tamanho variando entre 2 e 6 células unitárias e NTCs <i>zigzag</i> (5,0) com tamanho variando entre 1 e 4 células unitárias. Nos gráficos indica-se um ajuste linear (em linhas pretas) de energia de adesão para cada MT.	111
D.3	Gráficos de momento magnético total para nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> associados a nanoclusters de Co, Cu, Fe e Ni. A nomenclatura $MT_{13}\text{-NTC}(x,y)\text{-}n$, indica o metal de transição (MT) que compõe o sistema de 13 átomos associado ao NTC de quiralidade (x,y) , com número de células unitárias n , que varia de 1 a 4 para sistemas <i>zigzag</i> e de 2 a 6 para sistemas <i>armchair</i>	113
D.4	Momento magnético total relacionado aos valores de energia correspondentes para seus sistemas corrigidos. A nomenclatura $MT_{13}\text{-NTC}(x,y)\text{-}n$, indica o metal de transição (MT) que compõe o sistema de 13 átomos associado ao NTC de quiralidade (x,y) , com número de células unitárias n , que varia de 2 a 6.	115
E.1	Alguns exemplos de estruturas de MT_{13} de mais baixa energia usadas no lugar do ICO, atuando como sementes de nucleação em NTCs.	117
E.2	Gráfico da energia relativa entre sistemas NTC+nanocluster, constituídos por nanoclusters MT_{13} na sua configuração de mais baixa energia (Low) e na configuração icosaédrica (ICO).	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ICO	–	Icosaédro
NTC	–	Nanotubo de Carbono
SWCNT	–	<i>Single Walled Carbon Nanotube</i>
MWCNT	–	<i>Multiple Walled Carbon Nanotube</i>
NTFETs	–	<i>Nanotube-based Field-effect Transistors</i>
CVD	–	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
MT	–	Metal de Transição
DFT	–	<i>Density Functional Theory</i>
LDA	–	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	–	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
PBE	–	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
vdW	–	van der Waals
SOC	–	<i>Spin-Orbit Coupling</i>

1 INTRODUÇÃO

A nanociência possibilita a conexão de diversas áreas de conhecimento, como física, química e biologia [12–14]. O prefixo *nano* refere-se a milésima parte de um micrômetro que, por sua vez, é a milésima parte de um milímetro. O que significa que, neste contexto, são tratadas questões de ordem atômica. Assim, a nanociência permite o desenvolvimento de materiais a partir do reordenamento de átomos e moléculas, abrindo caminhos para novos desenvolvimentos tecnológicos [15]. Entre os materiais comumente explorados por esta área, destacam-se os nanoclusters, estruturas que podem ser definidas como um agrupamento de átomos que variam em composição, tamanho e principalmente em forma [16]. As variações na estrutura e na composição dos nanoclusters permitem mudanças em suas propriedades. Quando compostos por metais de transição, por exemplo, os nanoclusters podem demonstrar alta eficiência em processos catalíticos [17, 18]. A exemplo disso, está o uso de nanoclusters metálicos como catalisadores no crescimento de nanotubos de carbono (NTC) [19, 20], que será o alvo dos estudos apresentados nesta dissertação de mestrado.

1.1 Nanoclusters Metálicos

Nanoclusters são estruturas de dimensões nanométricas compostas por um conjunto de átomos ou moléculas. O número de partículas que constituem estas estruturas pode variar em uma faixa de aproximadamente 10 a 10×10^6 [16]. Contudo, estes sistemas não apresentam uma composição fixa, como no caso das moléculas. A molécula de água, por exemplo, possui um átomo de oxigênio ligado por aproximadamente 0,96 Å a dois átomos de hidrogênio. Já em um nanocluster, as posições atômicas e os comprimentos de ligações, não são necessariamente definidos. Tal característica permite estruturas de diferentes tamanhos e configurações geométricas, tal como os nanoclusters de Au_{561} , que apresentam estabilidade tanto na configuração cuboctaédrica quanto decaédrica [1], como mostra a Figura 1.1. Ainda, um nanocluster pode ser composto não somente por metais [21, 22], mas também por óxidos [23, 24] e até mesmo estruturas moleculares [25, 26].

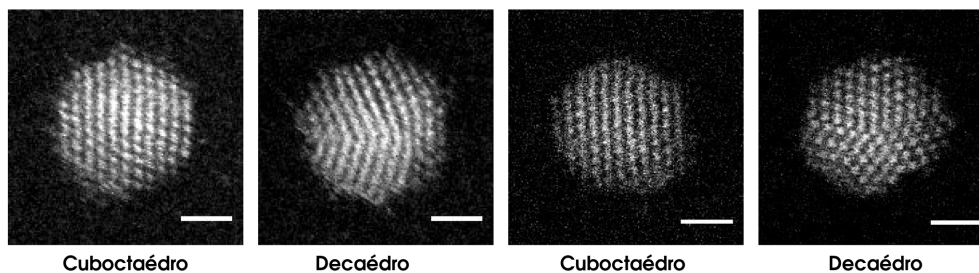


Figura 1.1 - Imagem de campo escuro anular combinada a microscopia de transmissão eletrônica de nanoclusters de Au_{561} nas configurações cuboctaédrica e decaédrica. Figura adaptada de [1].

A classificação dos nanoclusters pode ser feita em relação a sua composição, sendo homogêneos, quando compostos por um único elemento químico, ou heterogêneos, compostos por mais de uma espécie [27]. Estes sistemas ainda variam em relação a natureza das suas interações químicas, podendo apresentar caráter eletrostático, metálico, covalente ou interações de van der Waals, como no caso de clusters de gases nobres [27]. Devido, em grande parte, às suas propriedades catalíticas, estas estruturas podem ser estudadas em diferentes contextos, além da fase gasosa. Em muitos estudos, nanoclusters são explorados a partir da adsorção de moléculas ou partículas ligantes em sua superfície [28–30]. No entanto, suas propriedades, bem como o caráter das ligações químicas, estão fortemente associados a configuração da estrutura. Este comportamento leva a aplicações no ramo da fabricação de sensores [31], do transporte de fármacos [32] e, principalmente, processos catalíticos [33].

Por não possuírem invariância translacional, além de apresentarem-se na forma cristalina (*bulk*), nanoclusters podem ter configurações não-cristalinas. Contudo, observa-se seletividade na formação destas configurações, dado que a ocorrência de um determinado número de átomos pode ser mais frequente para certas estruturas dependendo da sua conformação e composição [34–36]. Uma análise estrutural feita por A. L. Mackay em 1962, considerando estruturas de configurações compactas (icosaédrica e cuboetaédrica), mostrou modelos constituídos por 13, 55 e 147 átomos [37]. Como exemplo, tem-se o nanocluster icosaédrico (ICO) que possui doze átomos, igualmente espaçados, ao redor de um átomo central. Para completar a segunda camada, são necessários 42 átomos, dando forma ao nanocluster ICO de 55 átomos. A quantidade de átomos em cada camada é dada pela equação 1.1:

$$y = 10n^2 + 2 \quad (n > 0), \quad (1.1)$$

onde y é o número de átomos das camadas e n é o número de camadas de átomos da estrutura. Logo, nanoclusters de camada completa, podem apresentar números de átomos iguais a: 13, 55, 147, 309 e assim sucessivamente, como mostra a Figura 1.2.

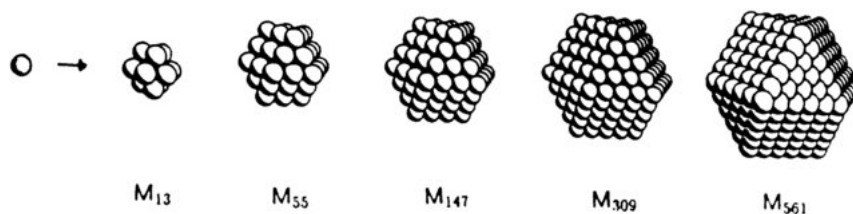


Figura 1.2 - Configurações atômicas de nanoclusters cuboetaédricos contendo de 13 a 561 átomos. Figura adaptada de [2].

A frequente ocorrência destas quantidades específicas de átomos, conhecidas como números mágicos, indica alta estabilidade relativa para suas respectivas configurações [38]. Sistemas com 13 átomos, por exemplo, são comumente reportados como tendo alta estabilidade e relevantes propriedades magnéticas [39–42]. Em 2010, Piotrowski et al. desenvolveram um estudo, via teoria do funcional da densidade, que aponta configurações de menor energia para nanoclusters de 13 átomos, compostos pelos 30 metais de transição das séries $3d$, $4d$ e $5d$ da tabela periódica [3], como os indicados na Figura 1.3.

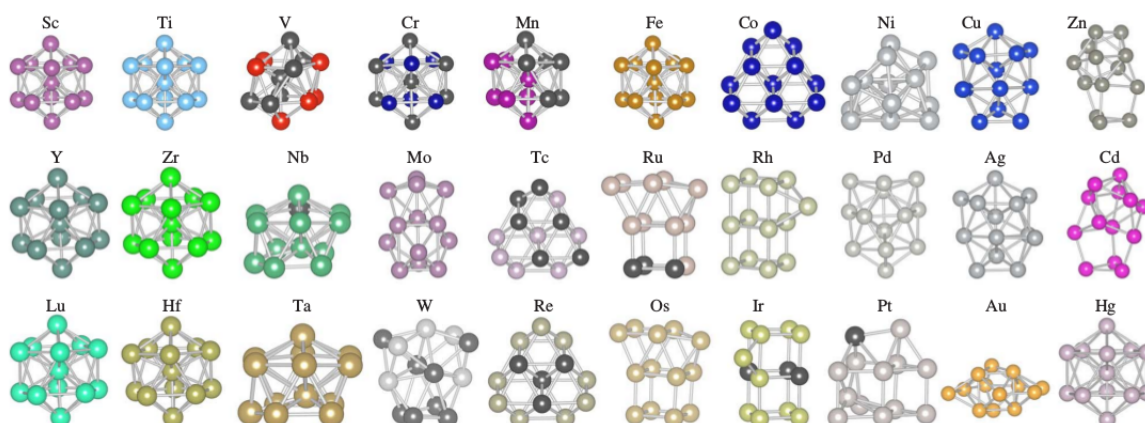


Figura 1.3 - Configurações de menor energia para nanoclusters de 13 átomos correspondentes aos 30 metais de transição das séries $3d$, $4d$ e $5d$ da tabela periódica. Átomos de diferentes cores no mesmo nanocluster indicam diferentes configurações de spin. Figura adaptada de [3].

Muitas das estruturas de menor energia apontadas na Figura 1.3, correspondem a configuração icosaédrica. Nanoclusters ICO apresentam alta simetria, por serem aproximadamente esféricos, tornando-se objeto de grande relevância na área de catálise [43–45]. Em estudos teórico-computacionais sobre a obtenção de nanotubos de carbono (NTC), os nanoclusters ICO são geralmente utilizados como semente para o crescimento de NTCs via processos catalíticos [46–49]. A razão para o uso se dá pela combinação dos diâmetros do nanotubo e do nanocluster. Nanotubos de quiralidade $(5,0)$, por exemplo, apresentam diâmetro coincidente aos nanoclusters ICO com 13 átomos, enquanto a quiralidade $(10,0)$, permite a combinação do NTC com sistemas de 55 átomos [46, 47]. As seções seguintes abordam a formação de nanotubos de carbono quanto a sua quiralidade, bem como a interação destas estruturas com nanoclusters metálicos.

1.2 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas unidimensionais e cilíndricas cuja a espessura é igual a de um átomo de carbono. A descoberta destas estruturas é atribuída a Sumio Iijima [50], que em 1991, partiu da caracterização de fulerenos (C_{60}) [51] alongados, utilizando o método de descarga por arco voltaico e pôde visualizá-los através de um microscópio eletrônico de transmissão [50]. Podemos construir o conceito de NTC partindo do enrolamento de uma folha de grafeno, caracterizando um nanotubo de camada simples (*Single Walled Carbon Nanotube*—SWCNT) [52]. De maneira análoga, é possível definir nanotubos de múltiplas camadas (*Multiple Walled Carbon Nanotube*—MWCNT) [50], como várias folhas de grafeno enroladas, uma sobre a outra como indica a Figura 1.4.

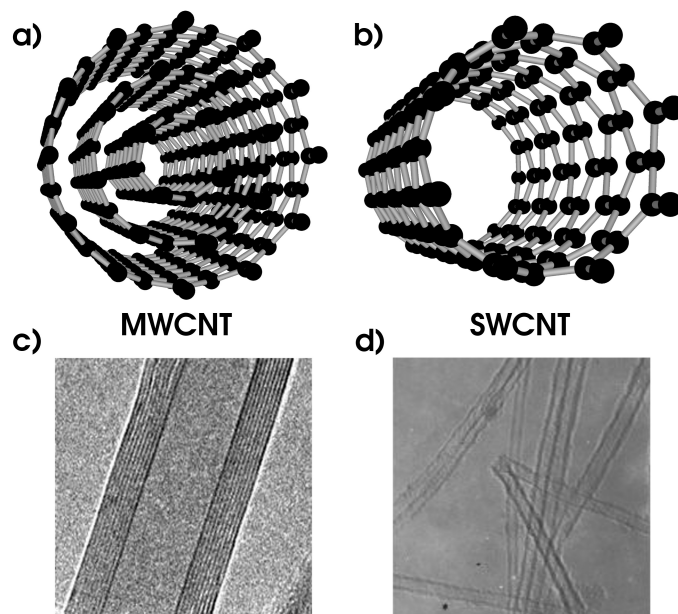


Figura 1.4 - a) Nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT). b) Nanotubos de carbono de camada simples (SWCNT). c) Imagem TEM (*Transmission Electron Microscopy*) de um nanotubo de múltiplas camadas [4]. d) Imagem TEM de nanotubos de camada simples [5].

O carbono é um elemento químico que apresenta número atômico igual a 6 e, por consequência, sua configuração eletrônica no estado de menor energia é igual a $1s^2 2s^2 2p^2$. Sendo assim, devido à uma grande vacância de orbitais p , e à propriedades atômicas singulares, pode ocorrer a hibridização dos orbitais atômicos para diferentes configurações de orbitais moleculares, tornando possível a existência de estados hibridizados de diversos tipos, como o sp , sp^2 , sp^3 . Em um nanotubo de carbono, as ligações químicas são fundamentalmente sp^2 , assim como no grafeno e no fulereno [53]. No entanto, em função da

sua curvatura, ocorre a re-hibridização das interações $\sigma - \pi$, na qual o orbital π tende a deslocar-se para fora do tubo [54]. Este comportamento faz com que os NTCs apresentem características específicas como altas resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, além de serem quimicamente e biologicamente reativos [55–58].

Assim como as suas propriedades físicas, a estrutura do nanotubo é determinada pela maneira como a folha de grafeno é enrolada. O enrolamento é definido pela forma como dois pontos comuns (n,m) se encontram na rede hexagonal do grafeno [59]. Estes pontos são conectados ao ponto $(0,0)$ por um vetor quiral, \vec{C}_h , que define a direção do enrolamento e é dado pela equação 1.2 :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (1.2)$$

onde, n e m são números inteiros e $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1,44\sqrt{3} = 2,49 \text{ \AA}$, sendo $1,44 \text{ \AA}$ o comprimento de ligação C–C do nanotubo de carbono.¹ O nanotubo, denominado (n,m) , tem seu diâmetro dado por:

$$D = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}, \quad (1.3)$$

onde $a = 1,44\sqrt{3}$, corresponde a constante de rede da folha de grafeno [54, 59].

A partir das coordenadas (n,m) diferentes estruturas de NTCs podem ser formadas, permitindo a classificação do nanotubo em função da sua quiralidade, como mostra a Figura 1.5. Os nanotubos que apresentam $n = m$, são chamados nanotubos de quiralidade *armchair*, pois sua configuração assume um formato semelhante aos braços de uma poltrona, no decorrer de sua circunferência. Do mesmo modo, quando $m = 0$, a quiralidade passa a ser *zigzag*, devido ao formato de “serra” observado na configuração. Por fim, se $n \neq m$, o nanotubo é chamado de quiral, e apresenta helicidades ao longo da formação do tubo. Estas propriedades, são determinadas pelo ângulo θ , formado entre o vetor \vec{C}_h e o vetor primitivo \vec{a}_1 . Quando um nanotubo apresenta quiralidade *zigzag*, $\theta = 0^\circ$. Para configurar a quiralidade *armchair*, $\theta = 30^\circ$. Nos casos em que $0^\circ < \theta < 30^\circ$, a estrutura é quiral. De modo geral, os nanotubos de índices (n,m) , para os quais a condição $\frac{n-m}{3}$ é um valor inteiro, apresentam caráter metálico. Em outras palavras, nanotubos *armchair*, (n,n) , são essencialmente metálicos enquanto nanotubos *zigzag*, $(n,0)$, têm caráter semicondutor, se n não for múltiplo de 3 [54, 59].

¹Em uma folha de grafeno, a distância C–C é de $1,42 \text{ \AA}$, contudo em um nanotubo, este comprimento é ligeiramente maior, sendo igual a $1,44 \text{ \AA}$ [54].

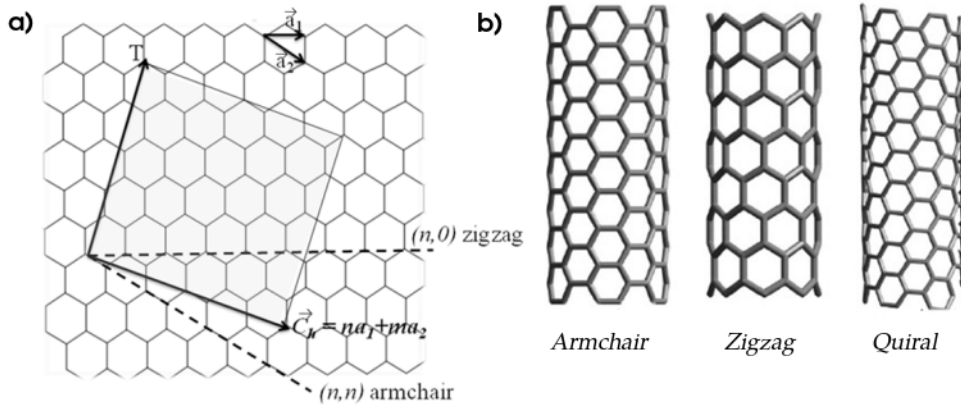


Figura 1.5 - a) Folha de grafeno indicando os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , o vetor quiral \vec{C}_h e o vetor de translação \vec{T} . As linhas tracejadas indicam a direção de enrolamento dos nanotubos *armchair* (n,n) e *zigzag* $(n,0)$. b) Estruturas de nanotubos *armchair*, *zigzag* e *quiral*. Figura adaptada de [6].

A célula unitária de um nanotubo é definida pelo retângulo formado pelo vetor \vec{C}_h e o vetor de translação \vec{T} . A determinação do número N de hexágonos de carbono por cada célula unitária, é obtida pela divisão da área do retângulo, $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$, pela área de um hexágono, $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$. A Figura 1.6 exemplifica a formação de células unitárias de nanotubos *armchair* e *zigzag*. O estudo da célula unitária, ou de um conjunto destas, pode permitir a descrição do sistema como um todo, uma vez que, de modo geral, a estrutura de um NTC é periódica ao longo de seu comprimento.

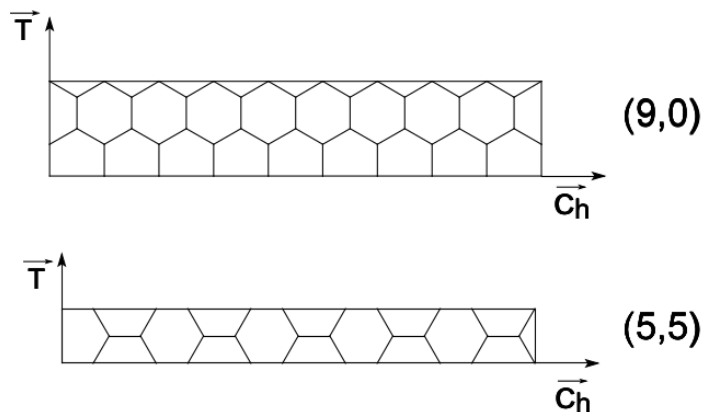


Figura 1.6 - Células unitárias de nanotubos $(9,0)$ e $(5,5)$, formadas pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h [7].

Tais variações nas características e propriedades de nanotubos de carbono per-

mitem uma gama de aplicações que vão desde a indústria eletrônica [60, 61] à biomedicina [62, 63]. A exemplo disto, estão os circuitos lógicos [64] e os transistores a base de nanotubos (*Nanotube-based field-effect transistors - NTFETs*) [65], usados na fabricação de biosensores que, por sua vez, podem ser aplicados na medicina [61, 66, 67]. Os NTCs também estão presentes na fabricação de compósitos como cerâmicas e cimentos, em função da alta resistência mecânica [68, 69], e no armazenamento de energia, dada a sua alta reatividade [70, 71].

Visando tais aplicações, se faz extremamente importante a produção controlada de NTCs em larga escala e, ao mesmo tempo com baixo custo [47]. Neste contexto, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos acerca do crescimento de NTCs, fazendo o uso de metais de transição como catalisadores [19, 48, 72, 73]. Entre os métodos mais utilizados encontra-se a deposição química a vapor, abordada na próxima seção.

1.3 O uso de Nanoclusters no Crescimento de Nanotubos de Carbono

O método de Deposição Química a Vapor (*Chemical Vapour Deposition—CVD*) encontra-se entre os mais utilizados na produção de nanotubos via processos catalíticos, uma vez que viabiliza o controle de parâmetros de crescimento e ao mesmo tempo permite a produção de NTCs em larga escala [74–76], fazendo o uso de partículas metálicas como catalisadores. O mesmo, tem origem no método vapor-líquido-sólido (VLS), empregado também, na produção de nanofios [77]. No processo de CVD, hidrocarbonetos (C_xH_y) são adicionados em um forno com um gás inerte, no qual a temperatura permanece em torno de 500 °C–1000 °C [8]. O carbono, produto da decomposição das moléculas gasosas, é dissolvido sobre o metal catalisador, depositado sobre um substrato, formando um carboneto metálico supersaturado com carbono [78]. A camada externa de carbono forma uma espécie de “cápsula” sobre o metal que gera uma estrutura oca e cilíndrica, caracterizando o NTC [19, 47]. A adição de átomos de carbono nas bordas da estrutura de tubo em formação, eventualmente, interromperá a adsorção entre o metal e os átomos de carbono no interior do catalisador dando continuidade ao crescimento do nanotubo [48]. A Figura 1.7 a) apresenta o mecanismo de CVD, enquanto a Figura 1.7 b) exemplifica o mecanismo de crescimento do NTC. O controle da orientação do crescimento pode ser feito por diferentes métodos como, por exemplo, com a aplicação de um campo elétrico, no qual ocorre o alinhamento dos dipolos elétricos com o campo [76].

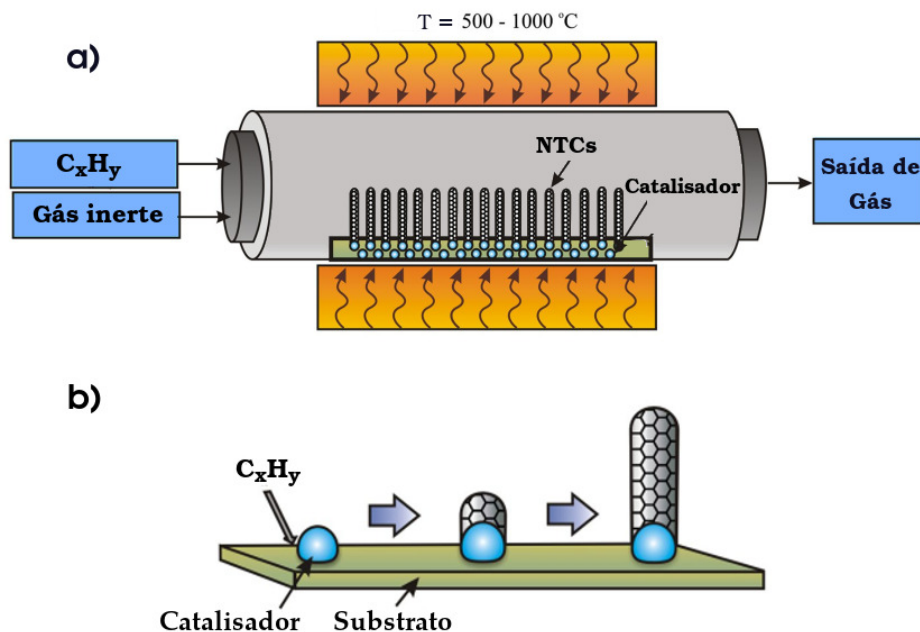


Figura 1.7 - a) Representação esquemática do método CVD para o processo de crescimento de nanotubos de carbono. b) Representação simplificada do crescimento de nanotubos durante o processo de CVD. Figura adaptada de [8].

Para este processo, metais de transição (MTs) são os principais candidatos a catalisadores. O motivo do emprego de MTs é que para a faixa de temperatura utilizada no CVD, a solubilidade do metal sobre o carbono é finita, permitindo a formação de uma solução metal-carbono sobre o catalisador [19]. A escolha do metal utilizado no processo irá definir a estabilidade estrutural e, conseqüentemente, a continuidade do crescimento do material [19, 79]. Recentemente Cao *et al.* [80] verificaram que nanoclusters metálicos apresentam melhor eficiência em catálise quando interagem com átomos de carbono, especialmente no contexto da catálise heterogênea, onde reagente e catalisador encontram-se em estados físicos distintos. Paralelamente, outros estudos apresentam o uso de MTs no processo de crescimento de nanotubos de carbono, onde a intensidade da interação entre átomos de metal e carbono é suficiente para o crescimento do tubo e ao mesmo tempo para a dissociação do mesmo da superfície metálica após o processo [19, 47, 48]. A Figura 1.8 apresenta uma floresta de nanotubos de carbono crescida a partir do processo de catálise envolvendo partículas de Fe. Entre os metais catalisadores mais reportados pela literatura encontram-se Co, Fe, Ni, Cu e Mo [9, 81–83].

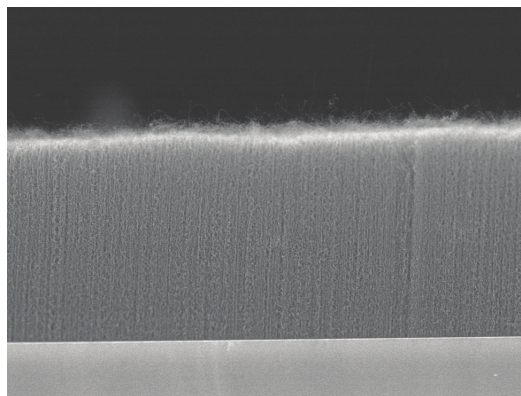


Figura 1.8 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de NTCs crescidos sobre substrato de Al e Fe. Imagem adaptada de [9].

Contudo, o completo entendimento a respeito da interação entre metal e carbono durante o processo de crescimento de NTCs não é trivial devido a dependência de parâmetros como composição, tamanho e configuração do nanocluster [48]. Por esta razão, o conhecimento dos metais favoráveis ao crescimento de nanotubos torna-se um fator de grande relevância, uma vez que permite a redução do custo, o aumento da eficiência e o controle do processo [48,84]. Considerando cálculos de primeiros princípios (*Ab-initio*), Yaszev *et al.* [85] descobriram que a escolha do catalisador e do precursor de carbono são cruciais para o controle da quiralidade, onde o comprimento de ligação nas bordas *armchair* é maior em relação as bordas *zigzag*, mostrando a variação na estabilidade para diferentes metais.

Por muito tempo, a composição de nanoclusters utilizados como catalisadores no método de CVD, foi limitado ao grupo do Fe [47,76,82,83]. Até agora, a proposição de um indicador teórico que aponte um MT ideal para o crescimento de NTCs não foi reportada. A justificativa para este fato encontra-se nas diferentes propriedades físicas e químicas, resultantes da variação de forma, tamanho e composição do nanocluster de MT. Logo, sinalizar os indicadores que fornecem estas informações, baseados em um modelo simples, é tão importante quanto revelar o melhor metal catalisador.

1.4 Objetivos

Neste trabalho de mestrado realizamos um estudo teórico e sistemático envolvendo os 30 metais de transição da tabela periódica, na configuração de nanocluster icosaédrico com treze átomos, interagindo com nanotubos de carbono de quiralidade *armchair* e *zigzag*. Inicialmente, analisamos as estruturas dos nanoclusters ICO, na fase gasosa, em função de suas propriedades, eletrônicas e estruturais. Em seguida, estudamos fragmen-

tos de nanotubos de carbono de diferentes tamanhos, buscando por uma quantidade de células unitárias de nanotubos que, proporcionasse a análise das propriedades dos sistemas com baixo custo computacional. Uma vez escolhido o fragmento, realizamos o estudo das estruturas acopladas. Com isso, objetivamos encontrar um indicador para condições favoráveis de interação entre metais e carbono, permitindo o uso de um determinado metal como catalisador em processos de crescimento de NTC.

Sendo assim, o Capítulo 2 desta dissertação contém a metodologia empregada para a obtenção das propriedades estudadas. No Capítulo 3 são discutidos os resultados das análises das estruturas de nanotubo e nanoclusters separadamente, seguido da apresentação do modelo para os sistemas interagentes, construído com base nos resultados obtidos na fase gasosa. O capítulo é concluído com a discussão dos resultados obtidos quanto as propriedades dos sistemas de nanoclusters e nanotubos interagentes. Por fim, no Capítulo 4, encontram-se as conclusões alcançadas com este estudo.

2 METODOLOGIA

Nas últimas décadas, muitos recursos teóricos e experimentais vêm sendo desenvolvidos com base na mecânica quântica, permitindo o estudo da matéria em nível atômico. Para simulação de sistemas com estas dimensões, podem ser utilizados tanto métodos empíricos e semi-empíricos, quanto métodos *Ab-initio*. Os primeiros utilizam modelos de campos de forças clássicos para a descrição da energia do sistema mecânico quântico. Enquanto os métodos *Ab-initio* obtêm a energia do sistema através de uma descrição puramente baseada na mecânica quântica. Problemas quânticos são, geralmente, resolvidos a partir do fato de que toda a informação de um certo sistema está contida na função de onda, utilizada para tomar o valor esperado de uma variável dinâmica, viabilizando a obtenção de propriedades de interesse. A cada sistema, relaciona-se um Hamiltoniano o qual possui os termos de energia cinética e termos potenciais. O termo potencial caracteriza as interações entre as partículas constituintes da estrutura, em outras palavras, elétrons e núcleos. Para isso, é necessário que o Hamiltoniano, agindo como operador de energia, descreva o que chamamos por problema de muitos corpos, onde N elétrons interagem entre si e com M núcleos que, por sua vez, também interagem entre si. Diversos métodos para soluções de problemas de muitos corpos vêm sendo propostos desde a segunda década do século XX. Contudo, uma solução exata torna-se inviável por se tratar de um problema multieletrônico, portanto, sua resposta requer aproximações.

Métodos com base na função de onda [86,87] ou na densidade eletrônica [88,89] são empregados para realizar estas aproximações. No primeiro método, a obtenção da função de onda se dá através da solução da equação de Schrödinger, assim, encontra-se o valor esperado de qualquer observável. Sendo a densidade eletrônica descrita pela quantidade de elétrons em uma determinada região, os métodos que envolvem esta propriedade propõem que a mesma determina aspectos da estrutura associada ao estado fundamental de um sistema de muitos elétrons. Entre os métodos mais famosos, destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [90], proposta por Hohenberg e Kohn, em 1964. Nas próximas seções, será apresentada uma breve descrição do problema de estrutura eletrônica e da Teoria do Funcional da Densidade, que será empregada para descrever os sistemas estudados neste trabalho. Os métodos que precederam a DFT, como Thomas-Fermi [88,89] (1928) e Hartree-Fock [86,87] (1930) encontram-se no Apêndice A.

2.1 O Problema de Muitos Corpos

O primeiro passo para resolver um problema em mecânica quântica é a solução da equação de Schrödinger. Neste caso, vamos considerar um problema não relativístico e independente do tempo. A função de onda, Ψ , é obtida através da solução da equação

2.1.

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}). \quad (2.1)$$

O Hamiltoniano \hat{H} descreve as interações entre as partículas do sistema no qual E é a energia total e Ψ é a função de onda. Na equação 2.1, $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ representa as coordenadas eletrônicas, enquanto $\{\vec{R}_j\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$ representa as coordenadas nucleares. Trata-se, então, de um problema de muitos corpos, onde os N elétrons e os M núcleos interagem sob a ação de uma força Coulombiana. O Hamiltoniano, como mostra a equação 2.2, contém todas as interações energéticas do sistema.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}, \quad (2.2)$$

onde \hat{T}_e e \hat{T}_n são os operadores de energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, dados por:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2, \quad \hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^M \frac{\nabla_{\vec{R}_j}^2}{M_j}, \quad (2.3)$$

com \vec{R}_j e M_j representando a posição e a massa do j -ésimo núcleo, \vec{r}_i , a posição do i -ésimo elétron e m a massa do elétron. Do mesmo modo, os operadores de energia potencial entre núcleos, elétrons e entre elétrons e núcleos, são dados, respectivamente por:

$$\hat{V}_{e-n} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}, \quad \text{para } j \neq i, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^M \frac{Z_j Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|}, \quad \text{para } j \neq i, \quad (2.6)$$

onde e é a carga do elétron, tal como Z_j e Z_i , são os números atômicos do j -ésimo e do i -ésimo núcleo, respectivamente.

A solução da equação 2.1, desta forma, não é trivial, uma vez que a função de onda

$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ possui $3N + 3M$ graus de liberdade. Exceto para átomos hidrogenóides, a solução analítica para problemas desta dimensão torna-se impraticável. Deste modo, o uso de aproximações se faz necessário. Com o objetivo de simplificar a notação, serão utilizadas unidades atômicas, de modo que a carga do elétron (e), a constante de Plank (\hbar) e a massa do elétron (m), não relativística, passam a ser iguais a unidade ($e = m = \hbar = 1$).

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para a solução da equação 2.1, a separação de variáveis é um recurso indispensável. No entanto, as interações entre núcleo e elétrons impedem que a função de onda seja separada em parte eletrônica e nuclear. Como solução para este problema, surge a aproximação de Born-Oppenheimer(1927) [91]. Sua definição parte do fato de que em um sistema atômico, a massa de qualquer núcleo é muito maior do que a massa dos respectivos elétrons (dada a razão $\frac{m_{próton}}{m_{elétron}} = 1836$). Logo, considerando o referencial do centro de massa dos núcleos, a velocidade dos elétrons é muito maior em relação a velocidade dos núcleos. Neste sentido, a reação dos elétrons é imediata a qualquer variação das posições nucleares. A aproximação consiste, portanto, em separar os movimentos dos corpos de maneira que o movimento dos elétrons seja determinado como se os núcleos estivessem em repouso. Do mesmo modo, do ponto de vista nuclear, o movimento dos elétrons passa a ser estacionário para cada configuração instantânea do sistema.

Para descrever o movimento dos elétrons, as coordenadas nucleares de posição tornam-se parâmetros nos termos do Hamiltoniano que descreve seu sistema. Isto é viável, pois o Hamiltoniano comuta com quaisquer posições nucleares, garantido que a energia dos elétrons, E_e , dependa das posições \vec{R}^1 , ou seja, para cada configuração dos núcleos, existem diferentes configurações dos elétrons. Assim, no Hamiltoniano da equação 2.2, o segundo termo torna-se zero e o último, dado pela equação 2.6, é constante. Desta forma, o sistema pode ser pensado como um conjunto de N elétrons interagindo entre si e, ao mesmo tempo, em movimento em uma região onde existe um campo externo gerado pelos núcleos imóveis. A partir destas considerações, é possível escrever uma função de onda que separa os movimentos eletrônico e nuclear, como:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = \phi(\{\vec{R}_j\})\psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_j'\}), \quad (2.7)$$

onde a função de onda $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ descreve o produto de uma função de onda nuclear $\phi(\{\vec{R}_j\})$ e uma função de onda eletrônica $\psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_j'\})$. O Hamiltoniano do sistema, neste caso, será a soma entre o Hamiltoniano eletrônico e o Hamiltoniano nuclear:

¹A condição de parâmetro é designada por \vec{R}_j' .

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n. \quad (2.8)$$

Por consequência da equação 2.8, surgem duas equações de Schrödinger, uma eletrônica e outra nuclear:

$$\hat{H}_e \psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_j\}) = E_e \psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_j\}), \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_n \phi(\{\vec{R}_j\}) = E_n \phi(\{\vec{R}_j\}). \quad (2.10)$$

As equações 2.9 e 2.10 representam o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares, ponto fundamental da aproximação de Born-Oppenheimer. A equação 2.9, representa o problema de estrutura eletrônica, que será elucidado na próxima seção. Uma vez resolvida a parte eletrônica, a parte nuclear, que considera a energia cinética dos núcleos, pode ser resolvida. Neste caso, considera-se que os núcleos ficam sob a ação de um potencial gerado pelos elétrons.

2.1.1.1 Problema de Estrutura Eletrônica

Sabe-se que em sistemas atômicos, as interações ocorrem por meio dos elétrons da camada de valência dos seus respectivos átomos. Uma vez que buscamos o estudo da matéria em nível atômico, pode-se desconsiderar a parte nuclear obtida com a aproximação de Born-Oppenheimer e trabalhar apenas com a parte que concerne aos elétrons. Logo, torna-se necessária somente a solução da equação 2.9, possibilitando o que chamamos por “Problema de Estrutura Eletrônica”, que é visto como N elétrons em um campo de M núcleos fixos. Os termos \hat{T}_n e \hat{V}_{n-n} da equação 2.2 podem ser desconsiderados pelo fato de que o primeiro é nulo e o segundo constante. Neste sentido, um novo Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n}. \quad (2.11)$$

Os dois primeiros termos da equação 2.11 representam as energias cinética e potencial dos elétrons. Eles são universais, ou seja, possuem a mesma forma para qualquer sistema estudado. O último termo corresponde a um potencial externo e portanto é fixo e podemos definir \hat{V}_{e-n} como \hat{V}_{ext} ; logo:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}. \quad (2.12)$$

O tipo de sistema é especificado a partir da energia potencial, \hat{V}_{ext} , ela descreve as interações entre os elétrons e os núcleos. Neste caso, devido ao desacoplamento das funções, todas as grandezas relacionadas às interações entre núcleos são desprezadas. Portanto, a energia eletrônica é descrita em função das posições dos elétrons e as posições nucleares tornam-se parâmetros, como mostra a equação:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \right) \psi = E_e \psi. \quad (2.13)$$

A solução analítica para a equação de Schrödinger, nesta forma, é, por hora, impossível, principalmente no que se refere ao termo de interação elétron-elétron. Contudo, existem diferentes métodos que propõem uma solução. Inicialmente este problema foi tratado com base na função de onda, com a implementação dos métodos de Hartree e Hartree-Fock. Uma outra abordagem com base nas ideias de Thomas e Fermi foi proposta, objetivando tratar a energia total de um sistema como um funcional da densidade eletrônica de um gás de elétrons não interagentes. Deste modo, o que antes era um problema de $3N$ graus de liberdade, dados pela função de onda de muitos corpos, passa a ter somente 3 graus de liberdade, ou seja, as coordenadas x , y e z da densidade eletrônica.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

O modelo, inicialmente proposto por Thomas e Fermi [88, 89], tem por base a descrição estatística quântica de um gás de elétrons não interagentes, com o intuito de aproximar-se da distribuição eletrônica em torno do átomo. Todavia, esta ideia parte de um ponto de vista clássico e, portanto, apresenta falhas na descrição de ligações químicas, e também, em função da ausência de um termo de troca e correlação. Ainda assim, é um modelo de grande importância para a DFT, pois propõe o uso da densidade eletrônica como variável fundamental, tornando-se a base da teoria. Ao passo que a função de onda é uma quantidade abstrata que pode ser medida somente no plano complexo, a densidade eletrônica é uma quantidade real e experimentalmente mensurável. Por considerar a densidade de elétrons, a DFT reduz o número de variáveis de $3N$ variáveis espaciais e N variáveis de spin (propostos por métodos envolvendo a função de onda) para três variáveis espaciais e uma de spin. Apesar do tratamento da energia em termos da densidade eletrônica, o modelo de Thomas e Fermi não esclarece a relação entre as duas propriedades. Esta prova vem a ser apresentada somente em 1964, por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [90].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os teoremas de Hohenberg e Kohn [90] estabelecem, através de dois teoremas, a relação entre energia e densidade eletrônica, o que faz de ambos os pilares da Teoria do Funcional da Densidade.

Primeiro Teorema: *A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ de um dado sistema, não-degenerado e no estado fundamental, possui relação unívoca com o potencial externo V_{ext} , exceto por uma constante aditiva.*

A univocidade entre densidade eletrônica e potencial externo decorre de relações biunívocas entre um conjunto de potenciais externos, o espaço que compreende as funções de onda no estado fundamental e o *ensemble* de densidades eletrônicas:

$$\{\hat{V}_{ext}\} \longleftrightarrow \{\psi_0\} \longleftrightarrow \{\rho(\vec{r})\}. \quad (2.14)$$

A densidade eletrônica no estado fundamental é um valor esperado do seu operador correspondente:

$$\rho(r) = \langle \psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi \rangle, \quad (2.15)$$

o que significa que para cada função de onda no estado fundamental existirá uma densidade no mesmo estado. Esta relação pode ser provada supondo que dadas as funções de onda ψ e ψ' , a densidade eletrônica correspondente será a mesma. Considerando que ψ é o estado fundamental de \hat{H} , pelo princípio variacional de Ritz, pode-se escrever:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (2.16)$$

onde:

$$\langle \psi' | H | \psi' \rangle = E'_0 + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle, \quad (2.17)$$

o que leva a:

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.18)$$

Do mesmo modo, podemos escrever:

$$E'_0 < E_0 + \langle \psi | \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.19)$$

Somando 2.18 e 2.19, temos:

$$E + E' < E' + E, \quad (2.20)$$

que não é um resultado possível. Assim, dois potenciais externos diferentes não podem corresponder a mesma densidade. Logo, V_{ext} é funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$. Uma consequência importante deste teorema é que sabendo-se a densidade eletrônica no estado fundamental, o Hamiltoniano pode ser completamente determinado. Isto implica na possibilidade de determinação de todas as propriedades do sistema.

Segundo Teorema: *O funcional de mínima energia corresponde a densidade eletrônica no estado fundamental.*

Este teorema implica na aplicação do princípio variacional para o cálculo da energia. Do primeiro teorema, sabemos que a energia do estado fundamental é mínima para a função $\rho(\vec{r})$ correta. Logo, temos uma única densidade que corresponde a uma única função de onda ψ . O funcional da energia no estado fundamental passa a ser:

$$E[\rho(\vec{r})]_{ext} = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.21)$$

onde $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional da densidade de Hohenberg e Kohn, que corresponde às propriedades puramente eletrônicas. Qualquer densidade que não seja a do estado fundamental, fornecerá energias maiores do que $E[\rho(\vec{r})]_{ext}$. Quando $\rho(\vec{r})$ for a verdadeira densidade do estado fundamental, correspondente ao potencial externo, $E[\rho(\vec{r})]_{ext}$ atinge o seu valor mínimo.

$$E[\rho(\vec{r})]_{ext} \leq E[\rho'(\vec{r})]_{ext}. \quad (2.22)$$

No entanto, este teorema é válido, somente perante a conservação do número de elétrons N , dado pela integral da densidade:

$$N[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.23)$$

Espera-se então que, partindo da densidade eletrônica do estado fundamental, qualquer propriedade possa ser diretamente escrita. No entanto, o funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ compreende os funcionais de interação elétron-elétron e de energia cinética, cujas fórmulas são desconhecidas, quando escritas em função da densidade. Deste modo, não é possível descrever a energia cinética diretamente da densidade eletrônica. No caso da interação elétron-elétron, conhecemos a parte clássica, dada pelo potencial de Hartree, mas não sabemos a respeito da parte não clássica. Encontrar uma forma exata para o funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ é um dos desafios, até hoje, enfrentados pela DFT.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn formalizam a relação entre energia e densidade eletrônica assumindo a existência de um funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. Contudo, não mostram como realizar o mapeamento da função de onda do estado fundamental para a densidade eletrônica no mesmo estado e nem mesmo a forma deste funcional. A minimização de energia exige, neste caso, uma aproximação confiável para a energia cinética, $T_e[\rho(\vec{r})]$, e para o potencial, $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$. Para isso é preciso relacionar a função de onda e a densidade eletrônica. Logo, é necessário o uso de um método que conecte aproximações com base na densidade eletrônica e aproximações com base na função de onda. Em 1965, Kohn e Sham [92] propuseram um método com a solução para o problema de partículas interagentes, onde a energia cinética do sistema é substituída pela energia cinética de um sistema equivalente de partículas não interagentes.

O princípio do teorema consiste em avaliar um gás de elétrons interagentes em termos de um gás de elétrons não interagentes, cuja densidade eletrônica é consistente com a de um sistema real. Deste modo, a energia do sistema pode ser dada por:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \end{aligned} \quad (2.24)$$

onde, $T_e[\rho(\vec{r})]$ é a energia de um gás de elétrons interagentes e $T_s[\rho(\vec{r})]$ a energia de um gás de elétrons não interagentes, $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial externo e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é o termo de troca e correlação. $V_H[\rho(\vec{r})]$ é o potencial coulombiano ou termo de Hartree e é dado por:

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.25)$$

permitindo que $E[\rho(\vec{r})]$ seja escrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.26)$$

Esta abordagem permite que a energia cinética dos elétrons não interagentes seja descrita por orbitais de uma partícula ϕ_j . Em termos destes orbitais, chamados orbitais de Kohn-Sham, a função de onda pode ser escrita como um determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix},$$

onde a troca de posição entre duas colunas implica na mudança de sinal, o que conserva a antissimetria da função e consequentemente respeita o princípio da exclusão da Pauli. Logo, para um conjunto de orbitais ortonormais de uma partícula, sem interação entre si, temos:

$$T_s = \sum_j^N \langle \phi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j \rangle = \sum_j^N \int d\vec{r} \phi_j^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_j(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Deste modo a densidade eletrônica em termos dos orbitais de Kohn-Sham, torna-se:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\phi_j(\vec{r})|^2. \quad (2.28)$$

Se integrarmos a função da densidade obtida na equação 2.28, em todo espaço, o resultado será o número de elétrons do sistema, exatamente como prediz a equação 2.23.

O termo de Hartree atua como potencial de interação coulombiano entre os elétrons e surge do potencial V_{e-e} , que por sua vez, é escrito como:

$$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = V_H[\rho(\vec{r})] + (\text{termos não clássicos}). \quad (2.29)$$

Na equação 2.29 o termo de Hartree descreve a interação clássica da distribuição de carga com ela mesma. Isto implica no fato de que este termo terá uma contribuição sem sentido físico, visto que dentro de uma distribuição de N elétrons, a interação do elétron consigo mesmo não é descontada. Portanto, ao invés de termos $N^2 - N$ interações, teremos N^2 interações elétron-elétron. A adição dos termos não clássicos está relacionada a natureza dos elétrons como partículas indistinguíveis, contendo a correção para auto-interação.

O termo de troca e correlação surge da interação entre elétrons com spins anti-paralelos, e do fato de que o movimento de um dos elétrons depende de todos os outros. Assim, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ abrange (i) interações de troca, que partem do princípio da exclusão de Pauli ou da antissimetria da função de onda; (ii) efeitos de correlação eletrônica, oriundos da interação entre elétrons; além das correções (iii) para auto-interação e (iv) para energia cinética. Em outras palavras, este termo carrega os fatores que diferenciam um gás interagente de um gás não interagente. Deste modo podemos apresentá-lo como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]. \quad (2.30)$$

De posse dos termos de energia total, podemos minimizar o funcional de energia total para obter a densidade do estado fundamental. Aplicando o princípio variacional na equação 2.26, chega-se a:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_j(\vec{r}), \quad (2.31)$$

em que:

$$v_{ef} = v_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \quad \text{e} \quad v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.32)$$

A equação 2.31 é denominada equação de Kohn-Sham, onde ϕ_j são os orbitais de Kohn-Sham e o termo ε_i representa os autovalores destes orbitais. Estas equações permitem o tratamento do problema de muitos elétrons como um problema de um único

elétron submetido a um potencial efetivo. Para isso, a equação 2.31 deve ser resolvida de forma autoconsistente. A Figura 2.1 apresenta o diagrama para a solução do problema, no qual inicialmente, (i) propõe-se uma densidade tentativa e (ii) constrói-se um potencial efetivo. (iii) Com este potencial, resolve-se as equações de Kohn-Sham, obtendo-se os novos orbitais que possibilitam (iv) a obtenção uma nova densidade.

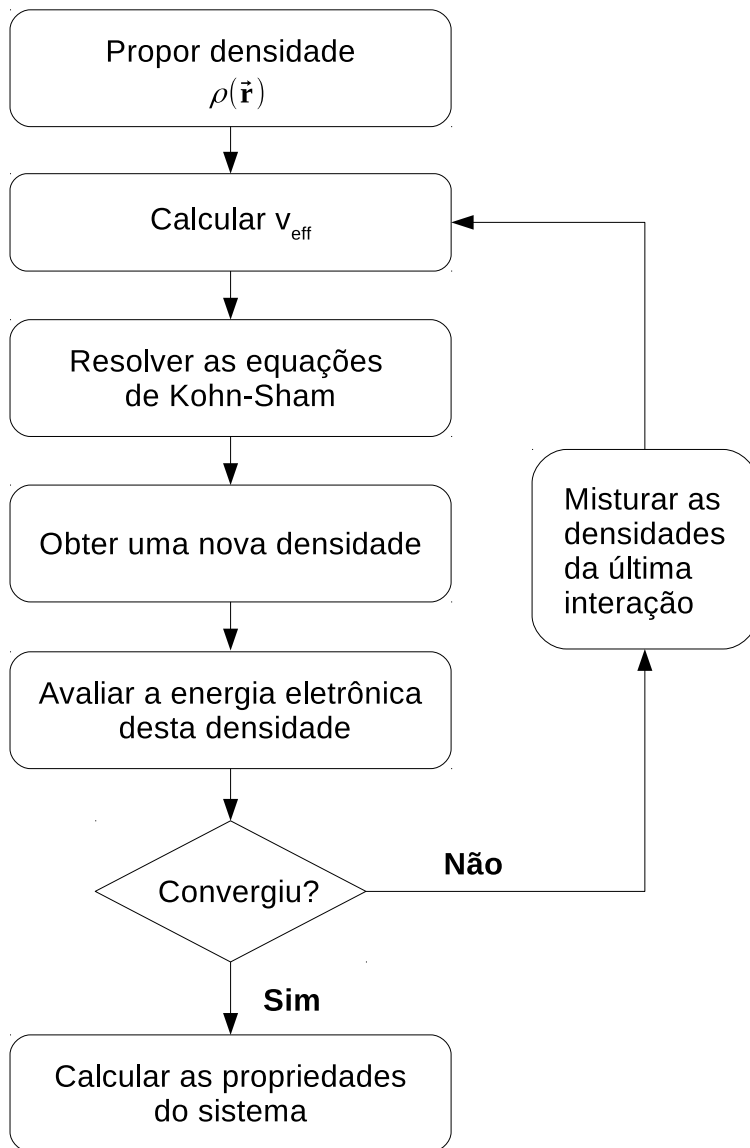


Figura 2.1 - Diagrama esquemático da solução do problema autoconsistente.

As propriedades do sistema obtidas com a densidade tentativa e a nova densidade podem ser comparadas dentro de um critério de convergência. Caso este não seja satisfeito, o ciclo recomeça misturando a nova densidade com a anterior. Somente a nova densidade, obtida com a solução autoconsistente, não é capaz de descrever corretamente as interações Coulombianas, principalmente as de longo alcance. Deste modo, a mistura “refina” a densidade que recomeçará o ciclo. Uma vez satisfeito o critério, considera-se que houve convergência e as propriedades do estado fundamental podem ser calculadas.

Em princípio, as equações de Kohn-Sham viabilizam a solução exata para o problema de muitos corpos. Para tanto é necessário conhecer $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, que só pode ser obtido na forma aproximada. A energia total, então, passa a ser:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.33)$$

na qual a soma dos autovalores ε_i é dada sobre os estados ocupados. Deste modo, as equações de Kohn-Sham constituem um conjunto de equações de partícula única que possuem solução mais simples, quando comparadas a equação de Schrödinger acoplada. Porém, a forma exata do funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, é desconhecida, tornando-se necessário o uso de aproximações para descrevê-la.

2.2.3 Funcionais de Troca e Correlação

A obtenção da equação 2.33 somente é possível se encontrados meios para a descrição do funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Sabe-se que a origem deste termo se dá pela combinação de dois efeitos puramente quânticos: (i) o efeito de troca, proveniente do caráter fermiônico das partículas, que resulta na antissimetria da função de onda, dada a permutação entre dois elétrons e (ii) a correlação eletrônica, que descreve a energia correspondente ao acoplamento do movimento de um elétron em relação a todos os outros elétrons do sistema. Uma vez que não há uma descrição universal do funcional, que se adeque a todos os sistemas, algumas aproximações fazem-se necessárias.

A primeira aproximação a ser implementada com o objetivo de descrever corretamente o termo de troca e correlação foi a aproximação de densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) [92]. Esta aproximação consiste em aproximar a energia de troca e correlação de um sistema real, pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Para isto, escreve-se E_{xc} como função de partícula única da densidade ρ . Logo, cada região infinitesimal de um gás não-homogêneo, pode ser tratada localmente

como um gás homogêneo. A vantagem nesta aproximação se encontra no fato de que o funcional de troca já é conhecido para um gás de elétrons homogêneo. Neste sentido, a energia de troca e correlação do sistema pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.34)$$

onde ρ é a densidade no ponto \vec{r} e ϵ_{xc}^{hom} é a densidade de energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo. Para determinar a densidade de energia de troca e correlação, considera-se a variação suave da densidade eletrônica no ponto \vec{r} . Nesta região, em torno de \vec{r} , o gás é tratado como homogêneo de densidade aproximadamente constante $\rho = \rho(\vec{r}) \simeq const.$ Neste sentido, o potencial de troca e correlação em função da densidade local é descrito da seguinte forma:

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial [\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]]}{\partial \rho(\vec{r})} = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.35)$$

O termo ϵ_{xc}^{hom} divide-se em termo de troca, ϵ_x^{hom} , e de correlação, ϵ_c^{hom} , tal que $\epsilon_{xc}^{hom} = \epsilon_x^{hom} + \epsilon_c^{hom}$. O termo de troca, então, pode ser obtido de maneira exata para um gás de elétrons livres, na abordagem de Slater [93], onde assume-se que a distribuição de carga é esfericamente simétrica e centrada em um elétron de referência. Nesta distribuição, existe uma deficiência de carga ao redor do elétron, conhecida como “buraco de Fermi”. Traçando um contorno esférico de raio r_s , chamado raio de Wigner-Seitz, tem-se uma densidade constante dentro da esfera e nula fora dela. Desta forma ϵ_x^{hom} é dado por:

$$\epsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.36)$$

Até agora, uma expressão analítica correta para o termo de correlação, não foi definida. Inúmeros trabalhos têm sido realizados para se obter uma boa estimativa para este termo, como por exemplo Gell-Mann e Brueckner (1957) [94], em altas densidades, Car (1961) [95] em baixas densidades e cálculos de Monte Carlo Quântico para densidades intermediárias realizadas por Ceperley e Alder (1980) [96].

A LDA foi empregada por muitos anos como principal aproximação dentro da DFT, pois embora suas expressões derivem de sistemas de densidade homogênea, seus funcionais descrevem ligações químicas com boa precisão. Isto se deve ao cancelamento do erro sistemático no qual a LDA subestima a energia de troca ϵ_x^{hom} e superestima a energia de correlação ϵ_c^{hom} . Assim, a tendência é que as energias de ligação sejam su-

perestimadas e os comprimentos de ligação subestimados. Com o propósito de melhorar a descrição da densidade nestes sistemas, surge uma nova classe de funcionais de troca e correlação que consideram, além da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, também seu gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$ no mesmo ponto. São estes, os funcionais de gradiente generalizado (GGA), que conferem a semilocalidade aos funcionais de troca e correlação, neste caso dados por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) dr, \quad (2.37)$$

enquanto o potencial para a aproximação é:

$$v_{xc}^{GGA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial\rho(\vec{r})} - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial|\nabla\rho(\vec{r})|} \right), \quad (2.38)$$

onde a função $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ é uma função analítica, parametrizada, mas não é especificada unicamente. Sendo assim, diferentes funcionais têm sido propostos para sua definição. Entre eles, destaca-se o funcional PBE [97] (denominado desta forma, devido aos seus autores Perdew, Burke e Ernzerhof). O funcional PBE é, na verdade, uma simplificação da parametrização do funcional PW91 [98], proposto por Perdew e Wang. Enquanto o funcional PW91 propõe satisfazer tantas condições exatas quanto possível, o funcional PBE considera apenas as condições energeticamente significativas. O termo de troca deste funcional é descrito por:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(S) d\vec{r}, \quad (2.39)$$

em que ϵ_x é a energia de troca por partícula proveniente da LDA.

A função $F_x^{PBE}(S)$ é chamada de fator de intensificação e garante que o funcional recupere a resposta linear da LDA para regiões de densidade uniforme. Sua forma é dada por:

$$F_x^{PBE}(S) = 1 + K - \frac{K}{1 + \frac{\mu S^2}{K}}, \quad (2.40)$$

sendo:

$$S(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2K_F\rho(\vec{r})}, \quad (2.41)$$

em que K_F é o vetor de onda de Fermi dado por:

$$K_F(\vec{r}) = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}, \quad (2.42)$$

e

$$\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}, \quad (2.43)$$

onde β e K são constantes.

O funcional de correlação, neste caso é dado por:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r}))H_c^{PBE}(r_s, t)d\vec{r}. \quad (2.44)$$

A função $H_c^{PBE}(r_s, t)$ indica a contribuição do gradiente da densidade no funcional de correlação e é dado por:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.45)$$

onde:

$$A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{\left(\gamma e^{\frac{\epsilon_c}{\gamma}} - 1 \right)}; \quad \gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}; \quad t(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2K_s\rho(\vec{r})}; \quad K_s = \sqrt{\frac{4K_F}{\pi}}. \quad (2.46)$$

Neste contexto $S(\vec{r})$ e $t(\vec{r})$ são gradientes adimensionais e μ é o coeficiente de gradiente efetivo para o potencial de troca. Quando comparados aos funcionais LDA, os funcionais GGA apresentam uma significativa melhora, sobretudo nas descrições de ligações químicas, como na subestimação dos comprimentos de ligação. No entanto, ainda há questões a serem corrigidas no funcional GGA como, por exemplo, o problema da auto-interação.

2.2.4 Correções de van der Waals

Forças de interação de van der Waals (vdW) são forças intermoleculares, consideradas fracas se comparadas as forças intramoleculares, que mantêm as moléculas unidas por uma ligação química, como uma ligação covalente, por exemplo. Por esta razão, esta carac-

terística possui particular importância em sistemas fracamente ligados, como moléculas de DNA, grafeno, adsorção em superfícies e interfaces. As interações deste tipo derivam de três forças principais: (i) forças de Keesom, resultantes da interação entre dipolos permanentes, (ii) a interação entre um dipolo permanente e um dipolo induzido, também chamadas forças de Debye e (iii) a interação entre dipolos instantâneos, denominadas forças de London [99–102]. As forças de Debye e Keesom, possuem caráter clássico, o que permite sua descrição dentro de uma abordagem Coulombiana, através de interações entre cargas, consideradas pelos funcionais de troca e correlação. No entanto, a formação de dipolos instantâneos é um fenômeno puramente quântico, que decorre do movimento correlacionado das partículas do sistema. Como consequência deste efeito, são geradas flutuações na densidade de carga. Logo, os funcionais LDA e GGA, que descrevem de forma local a densidade eletrônica e seu gradiente em um determinado ponto, não descrevem corretamente estas dispersões.

A forma da contribuição de dispersão, como é tratada atualmente, foi proposta por London [103], em um modelo para atração entre gases nobres. Ele demonstrou que os momentos de dipolo instantâneos nos átomos surgem das flutuações nas densidades eletrônicas, decorrentes da interação, e isto implica em uma redução na energia do sistema dada por:

$$U = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{R^6}, \quad (2.47)$$

onde R é a distância interatômica e α é a polarizabilidade. O momento de dipolo (μ) é gerado pelas flutuações de carga que conseqüentemente, induzem um campo elétrico E_{el} . Desta forma, $\mu = \alpha E_{el}$, que em termos de unidades é descrito por uma unidade de volume. Isto indica a variação da magnitude em relação ao volume molecular, reforçando a dependência em R^{-6} .

A consideração de interações de vdW dentro do contexto da DFT surgiu, inicialmente, de ajustes paramétricos baseados em dados experimentais. Neste caso a energia de DFT, chamada muitas vezes por energia de Kohn-Shan, E_{KS} , é somada a correção da energia de dispersão E_{disp} , expressa como:

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + E_{disp}, \quad (2.48)$$

para a qual a energia de dispersão é dada empiricamente por:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_6^{ij}} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (2.49)$$

onde s_6 é um fator de escala global que depende do funcional de troca e correlação utilizado.

O coeficiente C_6 foi obtido por Grimme [104] para um dado elemento usando resultados de potenciais de ionização atômicos e polarizabilidade dipolar estática, obtidos computacionalmente via DFT-PBE0 (funcional híbrido). Assim C_6^{ij} representa o coeficiente de dispersão para um par de átomos ij , o qual segue a relação $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$. O termo $f_{dmp}(R_{ij})$ representa a função de amortecimento, cuja dependência encontra-se na distância interatômica. Sua formulação segue a distribuição de Fermi, dada por:

$$f_{dmp} = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}}, \quad (2.50)$$

onde R_r é a soma dos raios de vdW. A função de amortecimento determina o comportamento da correção para baixos valores de R_{ij} , o valor do denominador cresce a medida que a distância interatômica de ij diminui em relação a soma de seus raios de vdW. Em outras palavras, a função f_{dmp} , descreve as interações de curto alcance evitando, por exemplo, a dupla contagem da correlação em distâncias intermediárias. Esta metodologia, representa a correção proposta por Grimme em 2006, denominada DFT-D2 [104], que é a evolução da correção DFT-D. Entretanto, este modelo apresenta um caráter demasiado empírico, onde os coeficientes C_6^{ij} independem da estrutura eletrônica. Deste modo, ela também não considera dependência com o ambiente correspondente, não descrevendo corretamente, por exemplo, processos de oxidação por transferência de carga.

Buscando reduzir o empirismo e melhorar a acurácia das correções de dispersão, Grimme desenvolveu, em 2010, o método DFT-D3 [105]. A nova versão se estrutura nos moldes da antecessora, DFT-D2, mantendo $E_{DFT-D3} = E_{KS} + E_{disp}$. A diferença se encontra na separação da energia de dispersão em duas contribuições referentes a interação entre dois corpos $E^{(2)}$ e entre três corpos $E^{(3)}$. Deste modo a energia de dispersão é dada por:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}, \quad (2.51)$$

cujos termos são expressos como:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad \text{e} \quad E^{(3)} = f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC}, \quad (2.52)$$

em que, assim como na equação 2.49, s_n é um fator de escala global que depende do funcional de troca e correlação. C_n^{AB} é o coeficiente de dispersão médio para o par atômico AB e r_{AB}^n é a distância interatômica entre os átomos A e B. Os termos $f_{d,n}(r_{AB})$ e $f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC})$ são as funções de amortecimento para dois e três corpos respectivamente, sendo \bar{r}_{ABC} , a média geométrica das distâncias entre os átomos A, B e C. Neste contexto E^{ABC} é derivada da teoria de perturbação para três átomos, dada por:

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3\cos(\theta_a)\cos(\theta_b)\cos(\theta_c) + 1)}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3}, \quad (2.53)$$

onde θ_a , θ_b e θ_c são os ângulos de um triângulo formado pelos átomos A, B e C e r_{AB} , r_{BC} e r_{CA} representam distâncias interatômicas, entre os pares de átomos AB, BC e CA, respectivamente. Os coeficientes C_n^{AB} são constantes de dipolo triplo dados pela aproximação: $C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB}C_6^{AC}C_6^{BC}}$.

Tratando-se da interação entre dois corpos, $E^{(2)}$, (equação 2.52) Grimme observou instabilidades nos cálculos quando implementados, termos correspondentes a $n > 8$. Para evitar este comportamento a série foi truncada em $n = 8$. Ainda, foi sugerido desconsiderar o termo de três corpos, pois apresentam baixa contribuição energética e aumentam o custo computacional. Neste sentido os coeficientes C_6^{AB} ganham a formulação de Casimir-Polder, que considera a polarizabilidade de dipolo média em uma frequência imaginária ω [106], dada por:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega)\alpha^B(i\omega)d\omega. \quad (2.54)$$

Neste caso, a polarizabilidade $\alpha(i\omega)$, não necessariamente implica sentido físico, mas matematicamente apresenta um melhor comportamento em relação aos seus análogos em frequências reais [105].

Sendo assim, no método DFT-D3, a função de amortecimento apresenta uma nova forma de distribuição dada pela Equação 2.55, que não mais pode ser comparada a distribuição de Fermi.

$$f_{d,n}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 (R_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\alpha_n}}, \quad (2.55)$$

onde o fator de escala $s_{r,n}$ depende da ordem n e do raio de corte para o raio atômico R_0^{AB} . O expoente α_n é chamado de termo de tendência ou decaimento e é ajustado para que a correção de dispersão seja menor que 1% em relação ao módulo da máxima energia dispersiva para distâncias típicas de ligações covalentes [105]. Os sistemas estudados neste trabalho consistem em nanotubos de carbono em interação com nanoclusters metálicos, podendo ocorrer a formação de dipolos instantâneos em consequência das ligações químicas entre átomos de metal e carbono. Desta forma, foram implementadas correções DFT-D3, por apresentarem melhor descrição em sistemas envolvendo superfícies metálicas [107,108] e sistemas a base de grafeno [109–111].

2.2.5 Efeitos de Acoplamento Spin-Órbita

Do ponto de vista relativístico, a relação entre o spin da partícula com o seu orbital, origina os chamados efeitos de acoplamento spin-órbita (*Spin-Orbit Coupling - SOC*). Na DFT, os efeitos de SOC são considerados utilizando-se um termo de correção, implementado por meio de formulações [112,113] que partem da equação de Dirac para sistemas relativísticos, envolvendo partículas de spin $\frac{1}{2}$, cujas propriedades são descritas por matrizes de Pauli [114]:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Para isto, Dirac propõe a combinação de variáveis temporais e espaciais, convertendo a expressão relativística para a energia cinética em uma expressão de primeira ordem de energia e momento. Deste modo, a ação do Hamiltoniano do sistema sobre a função de onda pode ser escrita da seguinte forma [115]:

$$\hat{H}|\psi\rangle = [c\sigma_i \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + \beta \otimes (1_2) mc^2] |\psi\rangle, \quad (2.56)$$

onde 1_2 é a matriz unitária 2×2 , β é uma matriz de Dirac e σ_i são matrizes de Pauli para $i = 1, 2$ e 3 . Aplicando pela segunda vez o Hamiltoniano na equação 2.56, temos:

$$\hat{H}^2|\psi\rangle = [\sigma_i^2 \otimes (1_2) (\vec{p}c)^2 + (\sigma_i\beta + \beta\sigma_i) \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) mc^2 + \beta^2 \otimes (1_2) m^2c^4] |\psi\rangle. \quad (2.57)$$

²O símbolo \otimes indica um produto direto. O produto $\sigma_i \otimes 1_2$ e a constante β são as matrizes de Dirac [115].

Segundo observado por Dirac, as matrizes de Pauli formam a componente de um vetor:

$$\vec{\sigma} = \sigma_1 \hat{e}_1 + \sigma_2 \hat{e}_2 + \sigma_3 \hat{e}_3, \quad (2.58)$$

que combinado com o vetor \vec{p} , resulta na identidade $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2 = p^2 1_2$ [114]. Além disso σ_i e β respeitam as relações de anticomutação e sabendo que $\sigma_i^2 = \beta^2 = 1$, podemos escrever a equação como:

$$\hat{H}|\psi\rangle = (c^2 p^2 + m^2 c^4) |\psi\rangle. \quad (2.59)$$

Uma vez verdadeira, a combinação das equações 2.57 e 2.59 demonstra a anticomutação de σ_i e β . Com isso, podemos adicionar um potencial ao Hamiltoniano do sistema, de modo que:

$$\hat{H}|\psi\rangle = \left[c\sigma_i \otimes (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + \beta \otimes (1_2) mc^2 + \hat{V} \right] |\psi\rangle. \quad (2.60)$$

Descrevendo a função de onda bidimensional, tal que:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \phi_l \\ \phi_r \end{pmatrix},$$

onde ϕ_l e ϕ_r são funções de onda independentes do tempo que descrevem os graus de liberdade espaciais e de spin [116]. Assim, obtemos a seguinte matriz:

$$\begin{pmatrix} E - \hat{V} - mc^2 & -c\vec{p} \cdot \vec{\sigma} \\ c\vec{p} \cdot \vec{\sigma} & E - \hat{V} - mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_l \\ \phi_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Com isso, a equação de Dirac torna-se um par de equações em função de ϕ_l e ϕ_r :

$$(E - \hat{V} - mc^2) \phi_l - (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \phi_r = 0, \quad (2.61)$$

$$(E - \hat{V} + mc^2) \phi_r - (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \phi_l = 0. \quad (2.62)$$

Combinando as equações 2.61 e 2.62, temos:

$$(E - \hat{V} - mc^2) \phi_l = (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \left(\frac{1}{E - \hat{V} + mc^2} \right) (c\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \phi_l. \quad (2.63)$$

Supondo que o potencial \hat{V} possua simetria esférica, podendo ser tratado como função de um raio r , $V(r)$, a função de onda para cada número quântico principal, pode ser escrita em termos dos números quânticos radiais e angulares jm :

$$\psi_{njm} = \begin{pmatrix} g_{nj}(r) \phi'_{jm} \\ i f_{nj}(r) \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{r}}{r} \phi'_{jm} \end{pmatrix},$$

que definem duas funções com os mesmos valores de jm com dois possíveis valores de l : $l = j \pm \frac{1}{2}$, permitindo que ϕ_{jm} sejam descritos por harmônicos esféricos.

O resultado das equações radiais pode ser simplificado, apresentando a energia como:

$$\varepsilon' = \varepsilon - mc^2. \quad (2.64)$$

Assim, realizando a substituição de variável:

$$M(r) = m + \frac{\varepsilon' - V(r)}{2c^2}, \quad (2.65)$$

e definindo o número quântico k como ³:

$$k = \pm \left(j + \frac{1}{2} \right), \quad \begin{cases} +, & \text{se } l = j + \frac{1}{2} \rightarrow k = l, \\ -, & \text{se } l = j - \frac{1}{2} \rightarrow k = -(l + 1). \end{cases} \quad (2.66)$$

Agora, as equações 2.61 e 2.62, podem ser escritas na forma radial:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg_{nk}}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] g_{nk} \\ & - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{dg_{nk}}{dr} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{(1+k)}{r} g_{nk} = \varepsilon' g_{nk}, \end{aligned} \quad (2.67)$$

e

³A relação da Equação 2.66, leva a $k(k+1) = l(l+1)$.

$$\frac{df_{nk}}{dr} = \frac{1}{\hbar c}(V - \varepsilon')g_{nk} + \frac{(k-1)}{r}f_{nk}. \quad (2.68)$$

A equação 2.67 é a equação de Schrödinger, onde a massa M é função do raio r e os dois termos adicionais ao lado esquerdo correspondem ao termo de Darwin e ao termo de acoplamento spin-órbita, respectivamente.

A equação 2.68 pode ser escrita em termos de spin, usando a relação:

$$\vec{L} \cdot \vec{\sigma} \phi_{km} = -\hbar(1+k)\phi_{km}. \quad (2.69)$$

Considerando o termo spin-órbita como sendo muito pequeno, pode-se omiti-lo nas equações radiais e assim tratá-lo por teoria de perturbação. Logo, as equações 2.67, 2.68 e 2.69 dependerão somente do número quântico principal, n , e do momento angular orbital, l , o que permite que sejam escritas em termos das funções aproximadas \tilde{g}_{nl} e \tilde{f}_{nl} , o que leva a:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tilde{g}_{nl} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} = \varepsilon' \tilde{g}_{nl}, \quad (2.70)$$

e

$$\tilde{f}_{nl} = \frac{\hbar}{2Mc} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr}, \quad (2.71)$$

com a condição de normalização:

$$\int \left(\tilde{g}_{nl}^2 + \tilde{f}_{nl}^2 \right) r^2 dr = 1. \quad (2.72)$$

A equação 2.70 é conhecida como equação radial escalar relativística. De acordo com a equação 2.69, o Hamiltoniano correspondente ao acoplamento spin-órbita pode ser escrito na forma:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\hbar^2}{2M^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.73)$$

que pode ser tratado como uma perturbação.

Estudos anteriores comprovam que os efeitos de acoplamento spin-órbita mostram-se relevantes ao levarem em conta os elétrons da camada de valência, sobretudo para metais pesados [3, 117]. Logo, tais efeitos tornam-se importantes neste estudo, diante da abrangência dos metais das séries $4d$ e $5d$ da tabela periódica. Portanto, serão realizados cálculos que consideram não somente os efeitos das interações de longo alcance (vdW), como também os efeitos relativísticos dos elétrons das camadas de valência (DFT-PBE+D3+SOC).

2.2.6 Funções de Base

2.2.6.1 Condições Periódicas de Contorno

Uma estrutura cristalina é caracterizada por uma célula unitária que se repete infinitamente no espaço, formando um arranjo atômico regular. Este arranjo pode ser descrito por uma rede de pontos discretos denominada rede de Bravais, que indica a periodicidade da geometria da estrutura, independente da forma das unidades que se repetem. Estas unidades repetidas são chamadas de base. Portanto, uma estrutura cristalina, nada mais é do que um arranjo regular que se repete em uma base [118]. As redes de Bravais são formadas pelos pontos de um vetor \vec{T} , também conhecido como vetor de translação, dado por $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$, em que \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são componentes vetoriais, enquanto u_1 , u_2 e u_3 são inteiros arbitrários. Se do referencial de dois pontos distintos, \vec{r} e \vec{r}' , o arranjo atômico for invariante, tal que $\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$, então os vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são chamados de vetores primitivos e o espaço por eles delimitado é conhecido por célula primitiva, a qual possui o menor volume do cristal, dentro da condição periódica do sistema [119].

Uma vez que o potencial efetivo possui a mesma periodicidade da rede, a solução para as equações de Kohn-Sham se dá através da expansão dos seus orbitais. As simplificações do Teorema de Bloch [118], permitem a utilização de funções base de ondas planas para esta expansão. Logo, a função de onda que descreve cada orbital pode ser escrita em termos de autofunções de Bloch, como:

$$\phi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}), \quad (2.74)$$

onde \vec{k} é o vetor do espaço recíproco, associado ao momento do cristal e u_k mantém a periodicidade da rede de Bravais, tal que $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$. Como a função relacionada a rede cristalina tem a periodicidade da rede podemos obter um conjunto de vetores \vec{G} , que permitem a expansão de sua base em uma rede de Fourier:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.75)$$

em que C_G representa os coeficientes da série, \vec{G} os vetores da rede recíproca, e Ω_0 o volume da célula primitiva.

Deste modo, $f(\vec{r})$ é invariante a qualquer translação. Assim, qualquer vetor que compartilhe a periodicidade da rede será invariante sobre \vec{T} . Os vetores \vec{k} pertencem ao espaço recíproco, mas não necessariamente seguem a periodicidade da rede de Bravais. Portanto, para encontrar o conjunto de vetores base correspondentes no espaço recíproco, utiliza-se a relação:

$$\vec{G} = \vec{b}_1 v_1 + \vec{b}_2 v_2 + \vec{b}_3 v_3, \quad (2.76)$$

onde \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são os vetores primitivos no espaço recíproco e v_1 , v_2 e v_3 , valores inteiros. Cada vetor \vec{b}_i ($i = 1,2,3$) é ortogonal a dois vetores primitivos da rede cristalina. De maneira análoga ao espaço real, pode-se definir uma célula primitiva mínima para o espaço recíproco, denominada por célula de Wigner-Seitz, conhecida como primeira zona de Brillouin (ZB) [119].

2.2.6.2 Ondas Planas como Função de Base

Entre as vantagens da utilização de ondas planas para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham, está a formação de um conjunto completo e ortonormal de funções. Além disso, dada a aplicação do Teorema de Bloch, as ondas planas surgem naturalmente como um conjunto de funções base para sistemas periódicos. A periodicidade da rede cristalina implica em um potencial periódico que impõe a mesma condição a densidade [120]. Assim, funções periódicas podem ser expandidas em uma base de ondas planas, onde a soma das funções de onda ocorre sobre todos os vetores \vec{G} da rede recíproca. Logo, os orbitais de Kohn Sham podem ser expandidos como:

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_i e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, \quad (2.77)$$

em que C_i são números complexos e Ω é o volume da célula unitária. O problema de autovalores resume-se, então, a obtenção de um conjunto de coeficientes C_i , que minimiza a energia do sistema [121].

Os orbitais ϕ_i podem ser calculados a partir de uma soma de infinitos valores de

\vec{G} . Contudo, na prática, somente funções de onda com energia cinética inferiores a dada energia de corte, E_c , são consideradas na expansão. A truncagem da soma é possível uma vez que o potencial V_{ef} converge rapidamente com o aumento do módulo dos vetores \vec{G} .

$$E(\vec{k}) = \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 + V_{ef}(\vec{G}) \xrightarrow{\text{para } \vec{G} \gg V_{ef}} E_c \geq \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2. \quad (2.78)$$

Deste modo, para cada ponto \vec{k} , apenas vetores com energia cinética menor que E_c são considerados [121].

A obtenção de propriedades físicas, envolve a soma sobre todos os orbitais de Kohn-Sham. Em sistemas periódicos isto significa a integração sobre todos os estados contidos na ZB. No entanto, o uso do Teorema de Bloch implica na dificuldade em calcular as integrais sobre um número infinito de pontos \vec{k} da ZB. A solução para esta questão consiste em representar as funções de onda de uma mesma região no espaço recíproco como funções de um único ponto \vec{k} nesta região. Na ZB, os estados eletrônicos são determinados por um conjunto finito de pontos \vec{k} , permitindo que a integração seja substituída por uma soma sobre alguns pontos, chamados pontos especiais, de modo que:

$$\int_{ZB} d\vec{k} \rightarrow \sum_{\vec{k}} \omega_k, \quad (2.79)$$

sendo ω_k o peso dos pontos de integração, evitando a soma sobre infinitos pontos \vec{k} .

A vantagem de métodos que utilizam ondas planas na expansão das funções de base, está no fato de que estas formam bases completas que independem das posições atômicas, diferentemente das bases localizadas. A desvantagem porém, encontra-se na necessidade de utilizar um conjunto de funções base muito maior do que o usado em métodos de base localizada, principalmente na descrição de elétrons localizados nas regiões mais internas do átomo. Isto ocorre porque as funções de onda que descrevem os elétrons nesta região, tendem a ser bem localizadas e desta forma, apresentam grandes oscilações. Assim sua descrição requer altos valores de energia de corte e pequenos comprimentos de onda [120].

2.2.6.3 O Método do Projetor de Ondas Aumentadas

Para contornar o problema do custo computacional com a descrição do sistema por ondas planas, surge o método de Pseudopotencial (PP) [123]. Neste método, os elétrons são separados em elétrons de caroço e elétrons de valência, onde o limite entre os dois é definido por um raio de corte. Em função da forte interação Coulombiana, as funções de onda dos elétrons de caroço, apresentam maiores oscilações, dada a necessidade de

manter a ortogonalidade com os estados de valência. Esta separação sugere que os graus de liberdade dos elétrons localizados na região de caroço sejam suprimidos (FCA - *Frozen-core Approximation*). Deste modo uma função de onda suavizada, denominada pseudofunção, descreve a região do caroço, convergindo com a função de onda dos elétrons de valência a partir do raio de corte. Tal aproximação não interfere na descrição da estrutura eletrônica do sistema, uma vez que os elétrons envolvidos não participam das ligações químicas. Consequentemente, o potencial nesta região é aproximadamente constante em qualquer ambiente químico. Isto permite que as funções correspondentes aos elétrons de valência oscilem menos nas regiões próximas ao núcleo, pois a condição de ortogonalidade com os estados de caroço já não é mais necessária, visto que estes estão “congelados”.

O método PP, apesar de eficiente não proporciona a descrição de todos os elétrons do sistema, uma vez que a função de onda total (*all-electron*) não é normalizada, gerando imprecisões em relação a densidade eletrônica. Objetivando maior acurácia, foi desenvolvido o Método de Onda Plana Aumentada Linearizada *full-potential* (FLAPW) [124]. Este, contempla todos os elétrons do sistema, dividindo-os em duas regiões: (i) região de aumento, definida por esferas centradas nos átomos, onde as funções de onda são expandidas em funções base bem localizadas; (ii) região intersticial, caracterizada na região de fora das esferas onde as funções de onda são expandidas em ondas planas e onde ocorrem as ligações químicas. Assim, o método FLAPW, embora demande certo custo computacional, apresenta maior precisão nos resultados, pois trata da função de onda real.

Em 1994, P. E. Blöchl propõe um método de cálculo para estrutura eletrônica que combina os métodos PP e FLAPW, denominado *Projector Augmented Wave Method* (PAW) [125]. Seu objetivo era atingir a eficiência computacional do método de PP e ao mesmo tempo, a precisão do método de FLAPW. Neste caso, a informação sobre o comportamento correto da função de onda é mantido devido ao emprego de ondas aumentadas (AW). Para tanto, considera-se as diferenças das funções de onda nas regiões distintas do espaço, de modo que a região de valência é descrita por ondas planas, enquanto a região de caroço é descrita pela equação de Schrödinger radial. Assim, mantém-se as características nodais das funções correspondentes aos elétrons de valência nas regiões próximas ao núcleo atômico. Deste modo, o PAW torna possível descrever todos os elétrons, com funções de ondas completas e um potencial determinado pela densidade de carga completa.

Formalmente, o PAW descreve a função de onda real, chamada *all-electrons* (AE), $|\psi\rangle$, que possui diferença quanto ao seu comportamento nas regiões atômica e intersticial. Sendo assim, a função de onda pode ser descrita como uma pseudofunção ou uma função auxiliar, $|\tilde{\psi}\rangle$. Na região intersticial as duas funções, a real e a pseudofunção, são combinadas de forma exata. Na região atômica a pseudofunção atua de forma suave. Para corrigir

as imprecisões da pseudofunção calcula-se a expansão de um centro, $|\widetilde{\psi}^1\rangle$ em relação a cada átomo. Obtendo-se a expansão de um centro da função de onda real $|\psi^1\rangle$ a partir de $|\widetilde{\psi}^1\rangle$. Então, a função de onda real pode ser particionada na diferença entre a função auxiliar e a expansão de um centro das funções real e auxiliar:

$$|\psi\rangle = |\widetilde{\psi}\rangle - (|\psi^1\rangle - |\widetilde{\psi}^1\rangle). \quad (2.80)$$

O particionamento da função de onda real é exemplificado na Figura 2.2, onde a função de cancelamento, anula a função auxiliar dentro da região atômica e a contribuição das ondas parciais, fora desta região. Deste modo, a equação 2.80 é aplicada a cada átomo de dado orbital com respectiva densidade eletrônica.

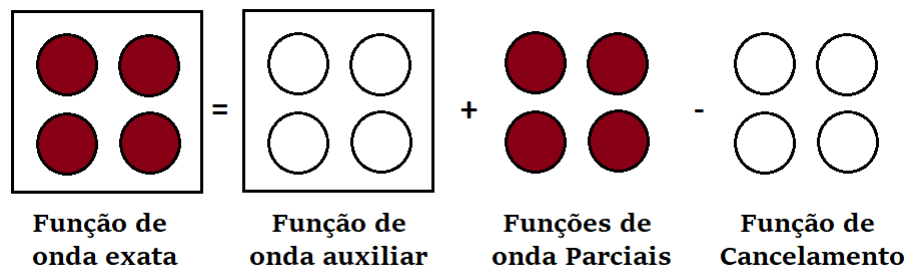


Figura 2.2 - Representação esquemática do particionamento da função de onda exata no método PAW.

Podemos dizer que o método PAW consiste na divisão da função de onda em relação a região em que está descrita. Logo, a função se divide em uma expansão de ondas parciais descritas na região dentro de esferas centradas nos átomos e funções envelope fora destas esferas. O casamento destas duas funções, deve ser contínuo e válido, também para as derivadas primeiras. O tamanho das esferas, ou seja, o raio é um aspecto muito importante. A escolha do raio se dá de maneira que a função não tenha nodos na região que compreende o raio e o casamento entre as duas funções possa ser feito com base em funções projetoras. Na região que compreende os elétrons próximos ao caroço, a descrição é mais simples, tendo em vista que estes elétrons encontram-se em camadas fechadas. Por isso, suas funções de onda não interagem com as funções de outros elétrons e portanto, estes são pouco envolvidos em ligações químicas. Assim, próximo ao núcleo, as funções de onda de valência, com certa relevância, podem ser expressas como uma superposição de ondas auxiliares, formando um conjunto base.

A construção das funções de onda auxiliares deve ser feita para cada orbital e

componente de spin. A transformação da função auxiliar em real é dada por:

$$|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.81)$$

onde, τ é o operador de transformação. As funções auxiliares são obtidas a partir da solução das equações KS para funções *all electrons* seguidas das transformações das funções de onda. Adicionalmente, pode-se obter tais funções pela resolução da equação de Kohn-Sham transformada:

$$H|\psi\rangle = |\psi\rangle\varepsilon \rightarrow \tau^\dagger H \tau |\tilde{\psi}\rangle = \tau^\dagger \tau |\tilde{\psi}\rangle\varepsilon. \quad (2.82)$$

Esta equação conecta o método de PPs com o método AW, que se refere a ondas completas. Desta forma, a transformação é usada para se obter a função de onda verdadeira a partir de uma função auxiliar. De posse da função verdadeira, calcula-se o funcional de energia.

O operador τ é dado por:

$$\tau = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.83)$$

o qual altera a função auxiliar em cada região atômica, fazendo com que a função de onda resultante contenha a correta estrutura nodal. A equação 2.83 tem a identidade somada à contribuições atômicas S_R . Portanto, este termo carrega a diferença entre a função de onda verdadeira e a auxiliar. Suas contribuições constituem em termos locais definidos pelas soluções $|\phi_i\rangle$ da equação de Schrödinger para cada átomo de um sistema, onde i é um sítio de índice R . O termo R , por sua vez, corresponde aos índices de momento angular (l, m) e a um índice que diferencia ondas parciais com o mesmo número quântico e momento angular no mesmo sítio. Deste modo, próximo ao núcleo, as funções de onda de valência serão expressas por um conjunto de ondas parciais de base $|\phi_i\rangle$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}),$$

se

$$|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}, \quad (2.84)$$

onde \vec{R}_R é a posição do núcleo no sítio R .

As ondas parciais não são necessariamente estados ligados, portanto, devem ser normalizadas além do raio $r_{c,R}$. Devido a esta condição, o método PAW é formulado de

forma que os resultados não dependam da região em que as funções são truncadas. Para os estados de valência de cada onda parcial escolhe-se uma onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}\rangle$. Assim, definimos a contribuição local S_R do operador de transformação por:

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad \rightarrow \quad S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.85)$$

de modo que o operador $(1 + S_R)$ modifica a função apenas localmente. Logo, sendo $|\phi_i\rangle$ um conjunto de ondas parciais, as funções $|\tilde{\phi}_i\rangle$ são suas respectivas ondas auxiliares, as quais além de um certo raio r_c , respeitam a condição:

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}),$$

para

$$|\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}. \quad (2.86)$$

Neste caso, o operador de transformação é aplicado a uma função de onda auxiliar arbitrária. Para isso é preciso expandir localmente a função de onda auxiliar em ondas parciais auxiliares:

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.87)$$

A expressão 2.87 considera $|\vec{r} - \vec{R}_r| < r_{c,R}$ e $|\tilde{p}_i\rangle$ representa as funções projetoras estabelecendo o caráter local das funções de onda auxiliares na região atômica, tendo a condição $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$, válida dentro de r_c . Além disso, a expressão é válida para qualquer função de onda auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$ em que a expansão possa ocorrer localmente em ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$, se $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{i,j}$. Neste caso, não se faz necessária a condição de ortogonalidade entre ondas parciais e funções de ondas projetoras.

A combinação das equações 2.85 e 2.87 possibilita a transformação para qualquer função de onda auxiliar:

$$S_R|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i S_R|\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.88)$$

Desta forma, o operador de transformação pode ser escrito como:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (2.89)$$

A função de onda verdadeira passa a ter a seguinte forma:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle), \quad (2.90)$$

onde:

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle,$$

e

$$|\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.91)$$

Isto significa que longe dos átomos, a função de onda auxiliar é idêntica a função de onda verdadeira, por isso, as ondas parciais são ditas par-idênticas. Na região próxima aos átomos, a função de onda verdadeira é construída a partir das ondas parciais e portanto possui a estrutura nodal correta. Esta é a verdadeira contribuição das ondas planas dentro da região atômica. A convergência das expansões de ondas parciais torna-se mais rápida, pois os termos perdidos no truncamento são parcialmente contados pelas ondas planas. Assim, a função real pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.92)$$

onde o primeiro termo do lado direito é uma função de onda auxiliar que fora das esferas é idêntica a verdadeira. O segundo termo representa as funções parciais que são solução da equação de Schrödinger para um átomo isolado. O terceiro, por sua vez, cancela a função auxiliar dentro da região atômica e a contribuição de ondas parciais fora dela.

Para entender o comportamento eletrônico na região do caroço, utiliza-se a aproximação de caroço congelado. Para tal, considera-se a energia e a densidade desses elétrons idêntica aos dos correspondentes átomos isolados. O conjunto de ondas parciais $|\phi_i\rangle$ inclui somente estados de valência ortogonais às funções de onda de caroço, tendo em vista que esta é uma característica da transformação τ . Neste sentido, os orbitais de Kohn-Sham de uma partícula para elétrons de caroço possuem a forma:

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (2.93)$$

que tem a mesma forma estrutural das funções de onda de valência, onde i é o índice

dos estados de caroço. Neste caso, não é necessário definir funções projetoras, pois os coeficientes de ondas parciais são sempre iguais a unidade. Uma vez obtida a equação 2.90, podemos realizar o cálculo do valor esperado do operador \hat{A} , obtido da função verdadeira reconstruída ou diretamente da função de onda auxiliar:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tau^\dagger \hat{A} \tau | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.94)$$

onde f_n são as ocupações dos estados de valência, n representa o número de banda dos pontos \vec{k} e de spin e N_c é o número dos estados de caroço. Tanto do lado direito quanto do lado esquerdo da equação, a primeira soma abrange os estados de valência e a segunda estados de caroço.

Com contribuições individuais, o valor esperado passa a ser:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n (\langle \tilde{\psi}_n | \hat{A} | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | \hat{A} | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_n^1 \rangle) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle. \quad (2.95)$$

Neste caso, a densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \sum_R (\rho^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}^1(\vec{r})). \quad (2.96)$$

A energia total é, então, dividida em três partes:

$$E([\psi_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1), \quad (2.97)$$

onde \tilde{E} é o termo de energia relacionado as ondas planas, as quais relacionam-se às funções suaves. Estas ondas são avaliadas sobre um *grid* de mesmo espaçamento nos espaços reais e recíprocos.

Assim,

$$\tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] +}{|\vec{r} - \vec{r}'|} +$$

$$\int d^3r \tilde{\rho}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}), \quad (2.98)$$

em que $\tilde{Z}(\vec{r})$ é a dependência angular da densidade do caroço. A descrição da estrutura nodal da função de onda requer um *grid* radial logarítmico que aumente sua densidade próximo ao núcleo.

$$\begin{aligned} E_R^1 = & \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_c, R} \langle \psi_n^c | +\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_n^c \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][\rho^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r \rho^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\rho^1]), \end{aligned} \quad (2.99)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R^1 = & \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \psi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ & + \int d^3r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.100)$$

onde a soma das funções δ define a densidade nuclear, $Z(\vec{r})$ sobre os sítios nucleares, $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$, em que Z_r é o número atômico. Os potenciais $v(\vec{r})$ e $\bar{v}(\vec{r})$ foram introduzidos nas equações porque o potencial auto-consistente das ondas planas não é suave. Com isso, obtém-se o funcional de energia. Logo, pode-se calcular as forças que são derivadas parciais em relação às posições atômicas. Assim, no método PAW, as aproximações ficam incorporadas no funcional de energia total, com a expansão de ondas planas auxiliares controladas pela energia de corte de ondas planas e as expansões em ondas parciais.

2.3 Pacote Computacional

O VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) é um pacote computacional que permite a simulação de sistemas quânticos por primeiros princípios implementando a Teoria do Funcional da Densidade, além de cálculos de dinâmica molecular (MD - *Molecular Dynamics*) [126, 127]. Este código utiliza tanto o método de PP, com pseudopotenciais *ultra-soft* e de norma conservada, como o método PAW, ambos com uma abordagem periódica e tendo um conjunto de ondas planas como função-base para a expansão dos orbitais de Kohn Sham [128]. Ainda que o VASP apresente soluções de caráter periódico para cálculos mecânico quânticos, a realização de cálculos para sistemas não-periódicos como

nanoclusters e moléculas, por exemplo, torna-se viável através do uso da aproximação de supercélulas (células unitárias aumentadas). Com este recurso, pode-se definir as dimensões do sistema, deixando um espaço vazio (vácuo) entre as unidades de repetição, de modo que não ocorra a interação entre as mesmas, como mostra a Figura 2.3 [126,127]. Os cálculos realizados neste trabalho enquadram-se neste caso, onde foram calculados sistemas de dimensões finitas, delimitando-se o espaço da célula.

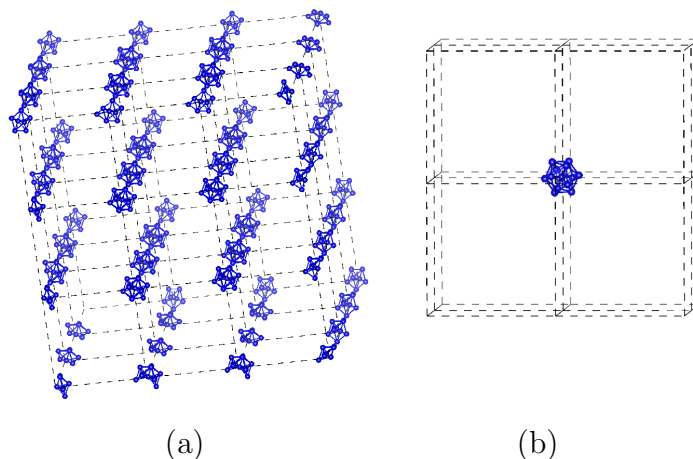


Figura 2.3 - (a) Representação esquemática das unidades de repetição correspondentes à célula unitária contendo um nanocluster icosaédrico de 13 átomos centrado. (b) Representação de uma célula unitária contendo um nanocluster icosaédrico, cercado por vácuo.

Para realizar cálculos de estrutura eletrônica utilizando o código VASP, são necessários arquivos de entrada. Estes arquivos contêm variáveis que indicam ao programa, as decisões a serem tomadas e como o sistema deve ser calculado. Entre os principais arquivos de entrada estão [128]: INCAR, POTCAR, POSCAR e KPOINTS.

O INCAR é o mais importante entre os arquivos, pois ele define os parâmetros principais do cálculo. Neste arquivo são permitidas *strings* cujos valores fixados orientam seu desenvolvimento. Dentro do INCAR, a energia de corte, por exemplo, é fixada pelo valor da *string* ENCUT, que está relacionada ao número de ondas planas envolvido na descrição do sistema. Uma vez ajustado este valor, o conjunto de ondas planas irá limitar-se àquelas cuja energia cinética for menor que a energia de corte. Do mesmo modo, parâmetros de relaxação eletrônica também são descritos neste arquivo, onde valor da *flag* NELM especifica a quantidade de passos dados na solução do problema auto-consistente, em que a mistura da densidade de carga é feita segundo parâmetros pré-definidos (AMIX, BMIX). Neste sentido, a relaxação iônica tem seu número de passos limitado ao valores de NSW. Dentro destes ciclos, os parâmetros de convergência de força e energia são

determinados segundo as *flags* EDIFFG e EDIFF. Além destes, outros parâmetros podem ser definidos dentro do arquivo INCAR, dependendo do tipo de cálculo a ser realizado.

O arquivo POTCAR, por sua vez, contém informações sobre o projetor escolhido e sobre as espécies atômicas que compõem o sistema. O conteúdo deste arquivo refere-se a cada espécie química separadamente. Ele especifica quantos e quais os elétrons contidos na camada de valência e de caroço do átomo, além da energia cinética de corte para as ondas planas no contexto de cada elemento químico. Em alguns casos, os parâmetros não definidos no INCAR, possuem seus respectivos valores de *default* definidos no POTCAR. É de extrema importância que a ordem das espécies químicas representadas no POTCAR, deve corresponder as informações contidas no POSCAR. Este, no entanto, possui as coordenadas (cartesianas ou relativas) do sistema estudado. Além disso, o POSCAR contém os vetores que estabelecem a célula unitária e uma base com as posições atômicas, cuja repetição determina a estrutura do cálculo periódico. A primeira informação contida neste arquivo é o parâmetro de escala que ajusta os vetores de rede e as coordenadas atômicas. Em seguida são definidos os vetores da rede cristalina que delimitam as dimensões da célula unitária. Abaixo destes dados devem ser informadas as espécies e a quantidade de átomos, cujas coordenadas são especificadas nas linhas que seguem. Por fim, o arquivo KPOINTS contém a quantidade de pontos \vec{k} que integram a Zona de Brillouin. Nos sistemas estudados neste trabalho, o número de pontos \vec{k} delimitados foi igual a 1, dada a não periodicidade das estruturas e conseqüentemente, ausência de dispersão.

3 RESULTADOS

3.1 Configurações Atômicas

Neste trabalho, foram estudados nanoclusters de treze átomos e configuração icosaédrica associados a nanotubos de carbono (MT₁₃-NTC) de quiralidades *armchair* e *zigzag*. Cada nanocluster corresponde a um dos trinta metais de transição da tabela periódica. Ao todo, além dos cálculos dos sistemas separados (clusters e fragmentos de tubos), analisaram-se sessenta estruturas MT₁₃-NTC: trinta sistemas MT₁₃-NTC para o NTC *armchair* e trinta sistemas MT₁₃-NTC para o NTC *zigzag*. Os resultados apresentados foram previamente publicados na revista *Dalton Transactions* [11].

Cada parte que compõe o sistema MT₁₃-NTC foi estudada separadamente a fim de observar as propriedades dos materiais e verificar o efeito da combinação entre os mesmos. Os resultados foram obtidos através de cálculos de primeiros princípios via DFT [90, 92, 129] com funcional PBE [97, 130, 131] conforme implementado no código VASP [126, 127], apresentados no Capítulo 2. Buscando a verificação do efeito das interações de longo alcance nos materiais, foram consideradas correções de vdW D3 (PBE+vdW), propostas por Grimme [104]. Do mesmo modo, os efeitos relativísticos foram levados em conta em cálculos que consideram o acoplamento spin-órbita (PBE+vdW+SOC) haja vista que incluem-se no conjunto, metais das séries 4*d* e 5*d* e portanto possuem maior número de elétrons nas camadas eletrônicas [117].

3.1.1 Nanoclusters de Metais de Transição

No que se refere aos nanoclusters de metais de transição, a ocorrência de algumas estruturas, com determinadas quantidades de átomos, é mais frequente em relação as outras. Estas quantidades são conhecidas como números mágicos e estão relacionadas a estabilidade. Certos elementos compõem estruturas estáveis com 13, 55, 147,... átomos, por exemplo [37]. A estrutura icosaédrica (ICO), usada neste estudo, é apontada como sendo de alta simetria e estabilidade para muitas estruturas com treze átomos [3, 37]. Sua configuração consiste em um átomo central cercado por doze átomos equidistantes, formando uma configuração aproximadamente esférica, de alta simetria, permitindo a combinação com o nanotubo, uma vez que seus diâmetros coincidem [132, 133]. A configuração ICO é obtida como mínimo local para diversos nanoclusters MT₁₃ como, por exemplo, para o início de cada série (Sc, Ti, Y, Zr, Lu e Hf), alguns elementos da série 3*d* (V, Cr, Mn e Fe) e da série 5*d* (Hg). Ainda, estruturas com configuração aproximadamente ICO ocorrem com metais como Nb e Ta [3]. Para aferir a estabilidade da formação dos nanoclusters estudados, foram obtidas computacionalmente as frequências vibracionais, para

as trinta estruturas MT_{13} . Sendo as frequências calculadas a partir da segunda derivada da energia, espera-se que estes valores sejam positivos, permitindo a caracterização das estruturas como mínimos locais. Logo, os resultados apontaram valores positivos para todos os sistemas (Apêndice B), o que indica que tanto as configurações ICO, quanto as configurações aproximadamente ICO são mínimos locais.

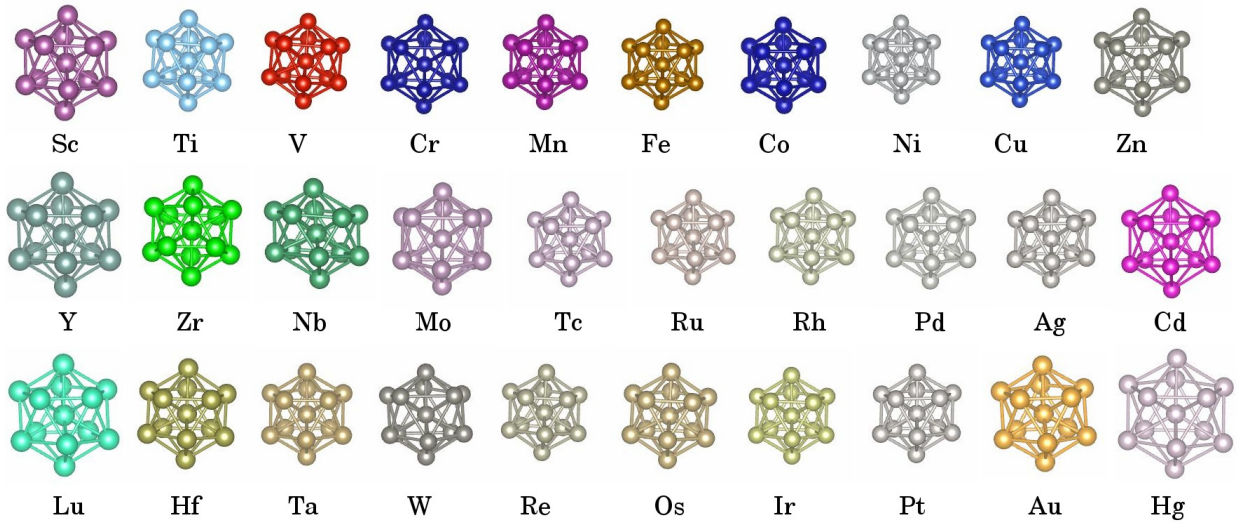


Figura 3.1 - Nanoclusters de metal de transição na configuração ICO otimizados via DFT-PBE. A posição de cada nanocluster apresentado na figura está relacionado a localização do respectivo MT na tabela periódica.

As estruturas construídas para os trinta nanoclusters de MT_{13} , na fase gasosa, são apresentadas na Figura 3.1. Para a maioria das configurações, não foram observadas distorções estruturais. A conformação ICO, foi preservada, exceto para as configurações: V_{13} , Cr_{13} , Mo_{13} e W_{13} , que sofreram leves distorções, como aponta a Figura 3.1. Dadas as distorções, verificar a tendência dos nanoclusters em manterem-se nesta configuração, torna-se necessária. Por esta razão, a energia de ligação por átomo foi calculada através da equação 3.1:

$$E_b = E_{tot}^{nanoclusters} - E_{tot}^{free-atom}, \quad (3.1)$$

onde, $E_{tot}^{nanoclusters}$ é a energia do nanocluster por átomo e $E_{tot}^{free-atom}$ é a energia do átomo livre. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 3.2.

A curva observada para a energia de ligação em função do número atômico apresenta um comportamento similar ao observado para as configurações MT_{13} [3] e nanoclus-

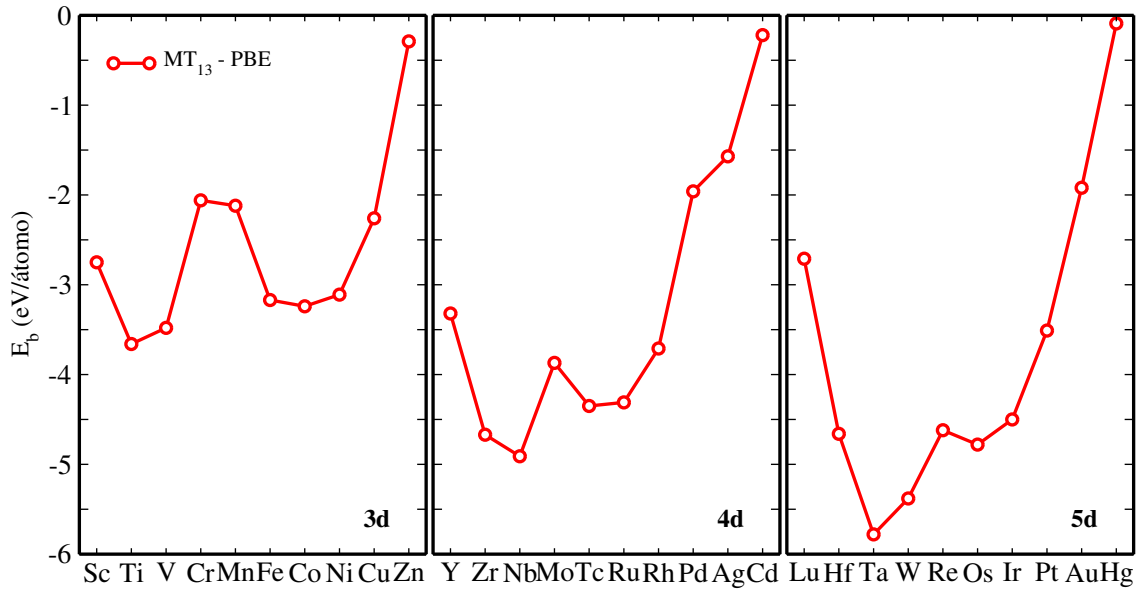


Figura 3.2 - Energia de ligação dos nanoclusters MT_{13} , compostos por metais das séries $3d$, $4d$ e $5d$, em função do número atômico.

ters MT_{55} [117], no estado de menor energia, reportadas na literatura. Este também é o comportamento característico destes materiais na fase *bulk* [134]. Os desvios observados na curva, referem-se aos sistemas Cr_{13} , Mn_{13} , Mo_{13} e Re_{13} , todos localizados na região central de suas respectivas séries. Portanto, é possível atribuir os desvios às propriedades magnéticas e às distorções na estrutura, causadas por efeitos dos diferentes raios atômicos combinados ao nível de ocupação dos estados d . Outra possível explicação para este comportamento encontra-se na preferência de alguns sistemas pela configuração de menor energia do MT_{13} [3].

Em termos de propriedades estruturais dos nanoclusters de MT_{13} , foram calculados o número de coordenação efetivo (ECN) e o comprimento médio de ligação (d_{av}), partindo do conceito de coordenação efetiva, apresentado no Apêndice C. Tais propriedades estão expostas na Figura 3.3 (a) e (b). Para nanoclusters de configuração ICO ideal, o valor de ECN é constante (6,46). Contudo, para as estruturas calculadas é possível observar, na Figura 3.3 (a), a ocorrência de distorções, reduzindo o valor de ECN e resultando em uma configuração aproximadamente icosaédrica. A exemplo disto estão os sistemas compostos por V, Cr, Mo e W, que sofreram distorções e reduziram o valor de ECN de 6,46 para 5,00. A energia relativa total entre os sistemas aproximadamente icosaédricos e icosaédros perfeitos encontra-se em torno de $3,96 \times 10^{-5}$ eV para os sistemas W_{13} e de $2,53 \times 10^{-2}$ eV para os sistemas Mo_{13} , configurações praticamente degeneradas em relação a energia total.

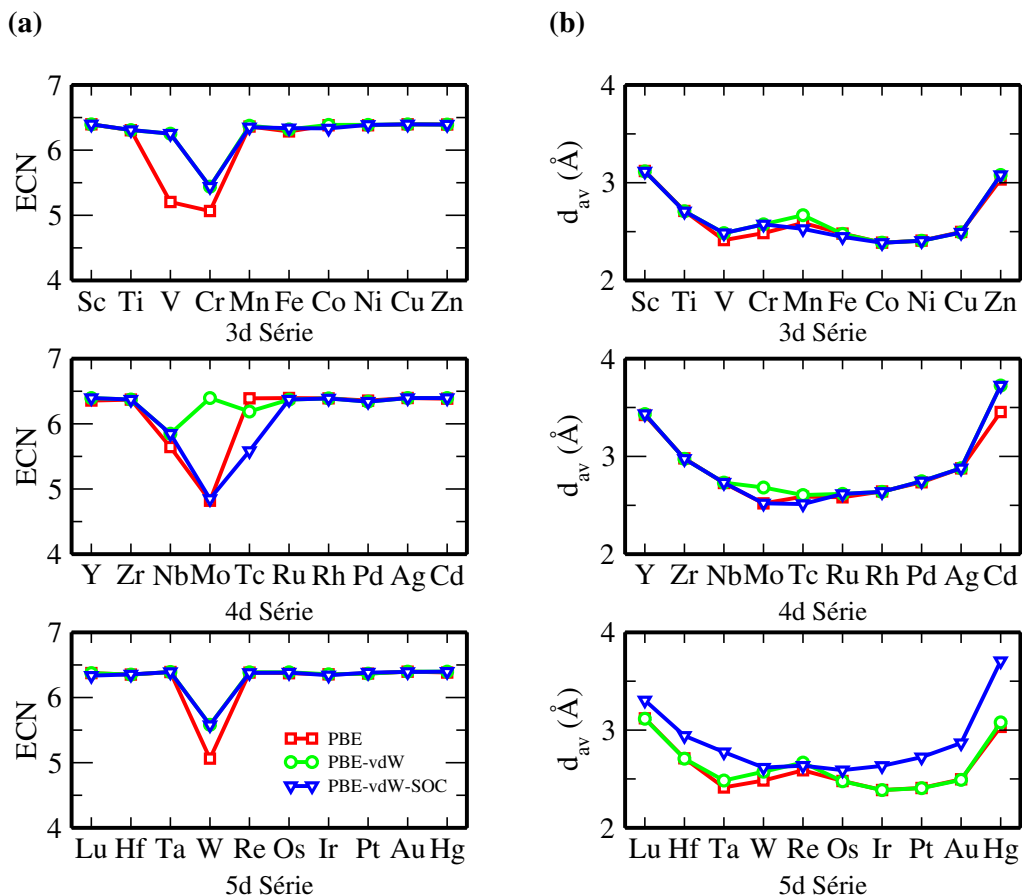


Figura 3.3 - a) Número de coordenação efetivo (ECN) e b) comprimento médio de ligação (d_{av}) para os sistemas MT_{13} , em função do número atômico.

A Figura 3.3 (b) apresenta os valores de d_{av} em função do número atômico, onde pode-se observar uma curva de comportamento aproximadamente parabólico para as três séries. Este comportamento é esperado, visto que está de acordo com o observado previamente na literatura em estudos da configuração de menor energia de nanoclusters MT_{13} e MT_{55} [3, 117]. Da mesma forma em que nestes casos, os desvios observados na curva podem ser explicados pelas interações magnéticas características dos metais localizados no centro de cada série, que influenciam no comprimento médio de ligações devido ao caráter ferrimagnético dos materiais neste estado. Deste modo, pode-se constatar a influência dos estados d , ligantes e anti-ligantes, nas propriedades energéticas e estruturais de nanoclusters de metais de transição. É visto que a ocupação orbital destes metais determina não somente a magnitude da energia de ligação, como também o comprimento médio de ligação.

Os gráficos da Figura 3.4 apresentam os valores de momento magnético em função do número atômico para as séries $3d$, $4d$ e $5d$ da tabela periódica. A larga faixa de valores de momento magnético apresentada para a série $3d$, explica-se pela grande quantidade

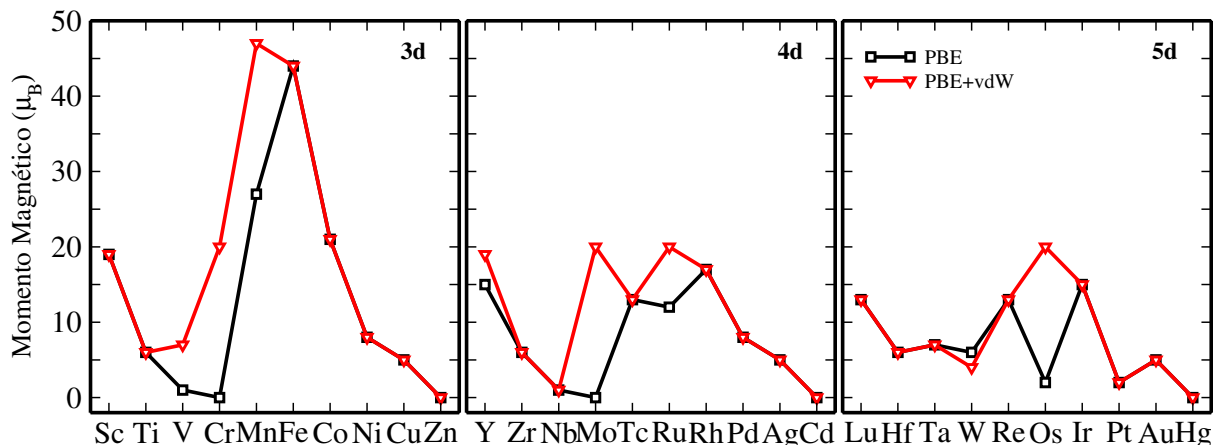


Figura 3.4 - Momento magnético total dos nanoclusters de metais de transição, compreendidos nas séries 3d, 4d e 5d, na fase gasosa, em função do número atômico.

de metais, compreendidos nesta série, que apresentam propriedades magnéticas na fase *bulk*. No início da série, verifica-se o decaimento do valor de momento magnético para os quatro primeiros metais (Sc, Ti, V e Cr). Contudo, os sistemas correspondentes aos elementos localizados na região central da série, mostram picos nos valores do momento magnético, sobretudo com relação aos sistemas de Mn ($27 \mu_B$) e Fe ($44 \mu_B$). Estes resultados caracterizam a curva de *Pauling-Slater*, que descreve o comportamento magnético no estado fundamental, tanto de ligas quanto de materiais puros, em função do número de elétrons por átomo [134], o que enfatiza a alta localização dos estados 3d, aprimorando as interações magnéticas. Com a correção de vdW, observa-se um aumento significativo do momento magnético para os clusters de V, Cr e Mn, isto ocorre devido a interferência da magnetização no comprimento médio de ligação. Uma vez que as correções de vdW aferem interações de longo alcance, tais variações no momento magnético são esperadas.

O momento magnético líquido de dado sistema é a soma dos momentos orbitais de spin que não se cancelam. Assim, é possível explicar o comportamento da curva na região central da série 3d, por exemplo. Elementos localizados nos centros das séries possuem maior quantidade de elétrons desemparelhados, mostrando-se propícios a maiores valores de momento magnético. Desta forma, os nanoclusters de Mn, Fe, Co, Ni e Cu, localizados no centro da série 3d, apresentam um comportamento ferromagnético, assim como o nanocluster de Sc, localizado no início da série. O nanocluster de Zn, como esperado, possui momento magnético nulo, haja vista que o átomo de Zn possui ocupação máxima do orbital de valência. Sendo assim, observa-se que o momento magnético líquido dos metais ferromagnéticos aumenta a medida que o número atômico decresce.

Na série $4d$, os valores de momento magnético são reduzidos de maneira considerável, mas apresentam um comportamento próximo ao da série $3d$, em relação a ocupação da camada de valência. Os elementos localizados no início da série apresentam altos valores de momento magnético que decaem ao se aproximarem da região central. No centro da série ocorre novamente um aumento dos valores de momento magnético, que decaem ao se aproximarem do final da série. Os nanoclusters de Y ($19 \mu_B$) e Zr ($6 \mu_B$), com correções vdW, apresentam altos valores de momento magnético e menor ocupação eletrônica da camada d , mostrando-se ferromagnéticos. Para o caso sem correções o nanocluster de Y possui menor momento magnético e não apresenta ferromagnetismo. Na região central da série, para cálculos sem correções, os valores de momento magnético variam com um pico em Rh ($17 \mu_B$) e depois, decaem a zero para o último elemento (Cd), cuja camada d é completa. As correções de vdW não alteram o momento magnético do cluster de Rh, mas aumentam os valores relativos ao Ru e ao Mo para $20 \mu_B$. Neste caso, o comportamento da curva de momento magnético na região central passa a indicar picos em Mo e Ru e um vale em Tc. Esta característica pode estar relacionada a distribuição eletrônica da camada s , influenciando a ocupação da camada d . Visto que nesta região ocorre o aumento da ocupação da camada d e conseqüentemente da hibridização $s-d$, resultando na delocalização dos elétrons de valência nos estados d , o que diminui o momento magnético.

Os nanoclusters da série $5d$, possuem os menores valores de momento magnético em relação aos nanoclusters das séries $3d$ e $4d$. Contudo as curvas (PBE e PBE+vdW) mostram um comportamento similar aos sistemas das demais séries estudadas. Os valores mais altos de momento magnético estão relacionados aos metais do início da série como Lu ($13 \mu_B$) e Hf ($6 \mu_B$), que não variam com relação aos cálculos com correções vdW. Na região central da série ocorrem picos nos valores de momento magnético para os clusters de Re ($13 \mu_B$) e Ir ($15 \mu_B$), como esperado. No entanto, um baixo valor de momento magnético é observado para o nanocluster de Os ($2 \mu_B$), quando calculado com PBE sem correções de dispersão. Este comportamento é relacionado a quantidade de elétrons desemparelhados na camada de valência deste metal. A magnetização gerada pelo desemparelhamento influencia nas interações de longo alcance, descritas somente se consideradas correções de dispersão. Assim, as correções de vdW alteram significativamente o valor de momento magnético para o cluster de Os ($20 \mu_B$) que passa a indicar um pico em relação ao restante da série. A partir da localização do Ir, a curva torna a decair de modo que o último metal da série apresenta momento magnético nulo, conforme esperado. Sem as considerações das relações de dispersão, somente o nanocluster de Au indica um comportamento ferromagnético. Adicionando correções de vdW, além do nanocluster de Au, o nanocluster de Re também apresenta tal comportamento. Este comportamento ocorre

pois, as correções de vdW atuam de maneira a corrigir as interações de longo alcance, não descritas pelo potencial eletrostático. Desta forma, ocorre uma variação dos comprimentos de ligação alterando a configuração geométrica dos clusters e, portanto, os momentos magnéticos.

3.1.2 Nanotubos de Carbono

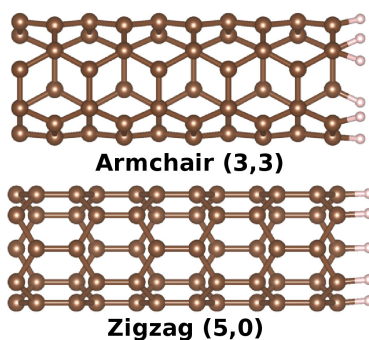


Figura 3.5 - Fragmentos de NTC de quiralidade *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0), com saturação de hidrogênios na borda contrária a região determinada para a adsorção do nanocluster.

A Figura 3.5, apresenta os fragmentos de nanotubos *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0). As duas configurações foram previamente reportadas pela literatura em estudos sobre nanotubos associados a nanoclusters em processos de nucleação [46,48]. O nanotubo (3,3) por ser o menor tamanho observado experimentalmente e o nanotubo (5,0) por ser o menor sistema com maior simetria. Os dois tubos possuem aproximadamente o mesmo diâmetro ($\simeq 4 \text{ \AA}$). Além disso, sabe-se que o tamanho (5,0) é ideal para adesão com nanoclusters icosaédricos de 13 átomos porque realiza uma ligação entre cada um dos cinco átomos da borda do tubo e os cinco átomos ao redor do nanocluster. Para fins de simulação, as bordas do tubo, opostas aos clusters, foram saturadas com átomos de hidrogênio. A saturação indica a terminação do nanotubo, visto que o objetivo não é a realização de cálculos para um tubo infinito. A saturação por hidrogênios delimita o tamanho de células unitárias de cada fragmento, além de garantir maior estabilidade aos sistemas [77].

Neste sentido, torna-se importante definir o tamanho do fragmento de nanotubo a ser adsorvido sobre o nanocluster. O fragmento de tamanho ideal precisa apresentar estabilidade sobre o nanocluster e ao mesmo tempo baixo custo computacional, além de possuir uma quantidade de átomos que permita a comparação entre os nanotubos de diferentes quiralidades. Portanto, foram investigados fragmentos de nanotubos *armchair* contendo de duas a seis células unitárias e fragmentos de nanotubos *zigzag* contendo de uma a quatro células unitárias. A diferença entre os quantidades de células unitárias para

as duas quiralidades, explica-se, primeiramente, pela impossibilidade de realizar estudos com fragmentos de nanotubos *armchair* contendo apenas uma célula unitária, visto que a configuração não mantém o formato cilíndrico do NTC sobre o nanocluster. Em segundo lugar, é importante que o número de átomos entre as duas estruturas seja próximo, para que sejam permitidas análises comparativas.

Objetivando investigar a estabilidade dos fragmentos, os mesmos foram adsorvidos sobre nanoclusters de configuração ICO, formando sistemas $MT_{13}-NTC(x,y)_n$, onde $MT = Co, Cu, Fe$ ou Ni , (x,y) indica a quiralidade dos nanotubos e n o número de células unitárias. O Apêndice D apresenta os dados referentes aos estudos de estabilidade indicando que todos os sistemas estudados configuram-se como estáveis durante a adsorção do nanotubo independente do tamanho do fragmento escolhido. Sendo assim, a escolha dos fragmentos deu-se com base no número de átomos de carbono. Optou-se pelos fragmentos *armchair*, com cinco células unitárias, e *zigzag*, com três células unitárias. Ambas as configurações apresentam o mesmo número de átomos de carbono (60 átomos), permitindo então, a comparação das duas estruturas.

3.1.3 Nanoclusters de Metais de Transição e Nanotubos de Carbono

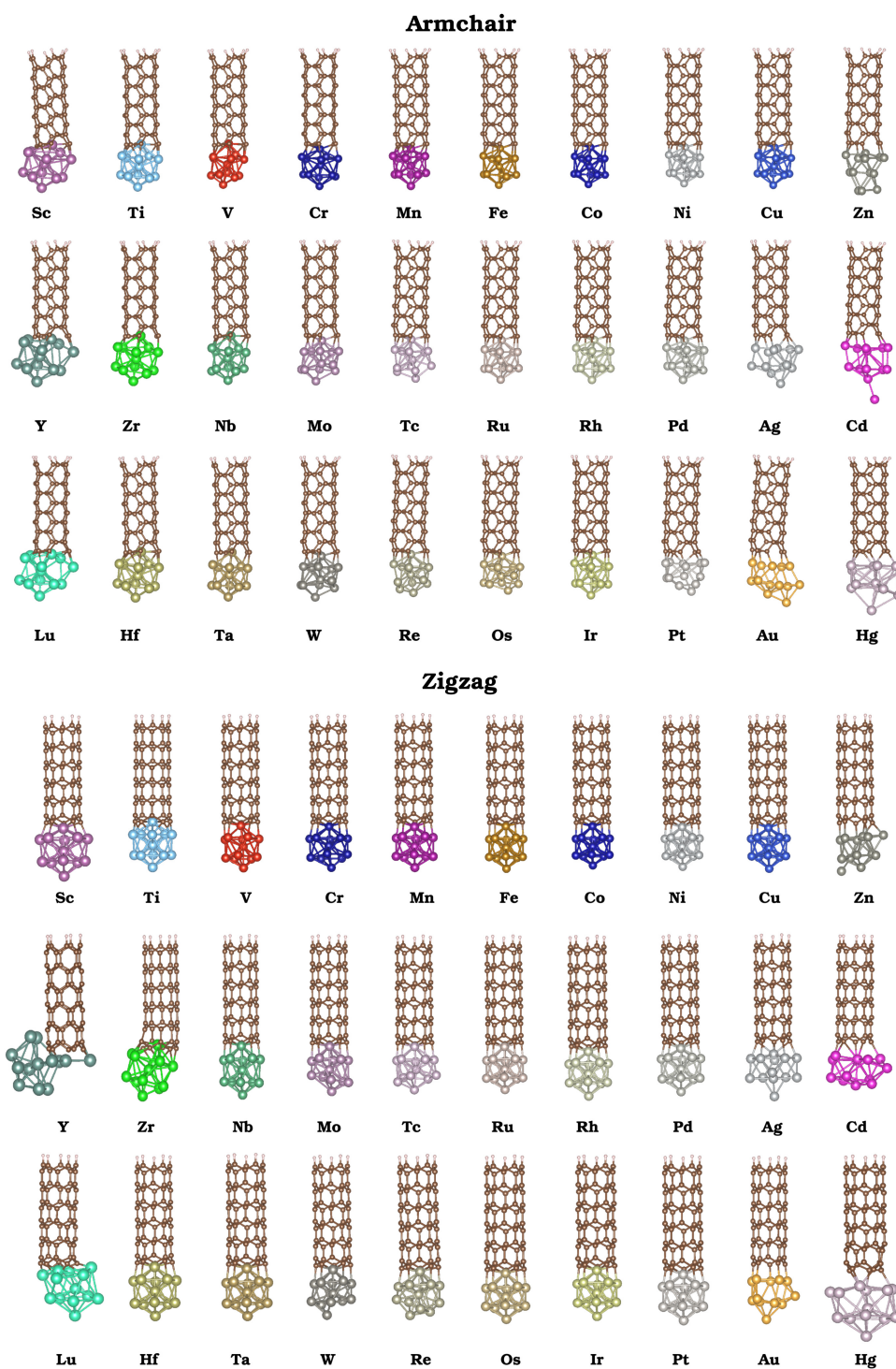


Figura 3.6 - Sistemas MT_{13} -NTC com nanotubos de quiralidade *armchair* e *zigzag* otimizados com DFT-PBE. A posição de cada sistema apresentado na figura está relacionada a localização do seu respectivo MT na tabela periódica.

A Figura 3.6 apresenta as configurações de menor energia, resultantes da interação entre nanoclusters de configuração ICO e fragmentos de nanotubos *armchair* e *zigzag*, após a otimização geométrica. O modelo ICO é usado, neste caso, como semente para a nucleação dos nanotubos de carbono para todas as estruturas, independente do MT que as compõe. Isto se dá devido a facilidade de reproduzir este sistema. No entanto, outros modelos foram testados considerando a interação entre os nanotubos e as configurações de nanoclusters de MT_{13} com mais baixa energia [3], para os casos em que o icosaédro não se enquadra. Para todos os casos testados a interação entre o nanocluster e o nanotubo mostrou-se favorável para o nanocluster de configuração icosaédrica. Por exemplo, o sistema com fragmento *zigzag*, mostrou-se 1,03 eV e 1,13 eV mais estável quando adsorvido sobre Co_{13} e Rh_{13} , respectivamente, na configuração ICO, se comparado aos nanoclusters na configuração de menor energia. Alguns resultados dos testes realizados são apresentados no Apêndice E.

Partindo da definição do nanocluster ICO para as interações com os fragmentos de nanotubo, foram testados diferentes tipos de interação (sítios de adsorção), entre a estrutura ICO e a borda não saturada dos fragmentos, ou seja, ligações entre os átomos de metal e carbono (C-MT). Considerando a alta simetria do nanocluster ICO, existem seis eixos equivalentes para a adsorção do fragmento. Todas as possibilidades resultam na adsorção do nanotubo sobre o pentágono formado pelos cinco átomos ao redor de cada eixo central do icosaédro, conforme a Figura 3.7. Para o fragmento de nanotubo com quiralidade *zigzag* (5,0), existem três sítios de adsorção possíveis: *top*, *bridge* e misto (que envolve interações tipo *top* e *bridge* na mesma configuração), como indica a Figura 3.7. Por outro lado, para fragmentos de quiralidade *armchair* (3,3) existe apenas uma possibilidade de adsorção, visto que o mesmo possui seis átomos de carbono não saturados nas bordas, e portanto, a única maneira de adsorvê-los sobre o pentágono formado pelo nanocluster é através de interações *top* e *bridge*, em uma mesma configuração.

Para os fragmentos *zigzag* (5,0) adsorvidos sobre os nanoclusters MT_{13} , pode-se observar a preferência por interações do tipo *top* entre átomos de metal e carbono, para quase todos os sistemas, com exceção de Ti_{13} , Zr_{13} e Hf_{13} , cuja preferência foi por interações do tipo *bridge*. Para estes sistemas a configuração *bridge* mostrou-se $1,2 \times 10^{-3}$ eV, $17,08 \times 10^{-3}$ eV e 0,76 eV mais estável para os sistemas de Ti_{13} , Zr_{13} e Hf_{13} , respectivamente. Para os fragmentos *armchair* (3,3) adsorvidos sobre nanoclusters MT_{13} , todas as configurações de menor energia apresentam configuração mista (interações do tipo *top* e *bridge*), onde observou-se a predominância das ligações do tipo *top*.

Entre as configurações apresentadas na Figura 3.6, o maior número de distorções, na região que liga o cluster ao tubo, ocorre para os sistemas de quiralidade *armchair*. Estas

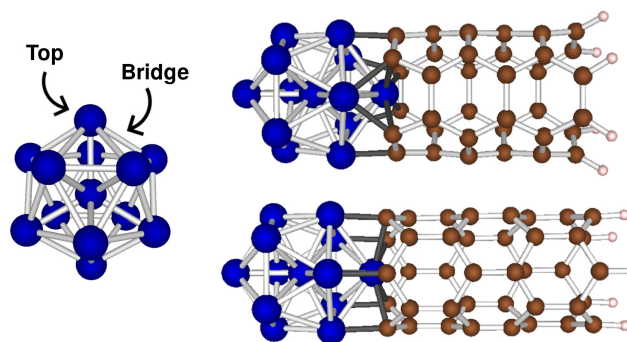


Figura 3.7 - Representação esquemática dos sítios de adsorção do nanocluster de configuração ICO na fase gasosa e em interação com nanotubos de carbono de quiralidade *armchair* e *zigzag*.

deformações podem ser associadas, em parte, às interações entre os átomos de metal e de carbono, sobretudo pela mistura de interações do tipo *top* e *bridge*. Neste caso, o comprimento das ligações C-MT mostrou-se maior, em relação aos sistemas *zigzag*, isto se deve a necessidade de adaptação da simetria dos MT_{13} . Os sistemas *zigzag*, por sua vez, apresentam uma quantidade menor de deformações na região onde estas ligações ocorrem. Para estes sistemas o comprimento das ligações C-MT decresce. Contudo, tanto os sistemas *armchair* quanto *zigzag*, apresentam deformações e grandes comprimentos de ligação para os MTs Zn, Cd e Hg. Tal comportamento deve-se ao caráter nobre destes metais, que possuem o orbital *d* completamente preenchido.

3.2 Propriedades dos Sistemas MT_{13} -NTC

3.2.1 Energia de Adesão

A energia de adesão (E_{ads}) é a propriedade associada a estabilidade entre duas estruturas combinadas através de interações químicas. Portanto torna-se uma propriedade de grande relevância no estudo do crescimento de nanotubos de carbono via processos catalíticos, uma vez que a estabilidade do nanotubo sobre o nanocluster metálico está entre os critérios que levam dado metal a ser um bom catalisador [48]. O desafio encontra-se na busca pelo valor ideal de energia de adesão. Do princípio de Sabatier, sabemos que em um processo catalítico, a intensidade da interação entre um catalisador e o reagente deve ser suficiente para que as ligações químicas entre as duas partes sejam estáveis e ainda assim, permitir a dissociação das estruturas ao final do processo de catálise [135, 136]. Desta forma, é necessário que a adesão entre o cluster e o tubo seja suficientemente grande de modo que as ligações químicas não sejam quebradas durante o crescimento do nanotubo. Ao mesmo tempo, a energia de adesão deve permitir a dissociação do nanotubo sem que

ocorra o envenenamento do cluster com a formação de carbetos.

Para as estruturas estudadas, calculamos a energia de adesão por átomo dada por:

$$E_{ads} = \frac{E_{MT_{13}-NTC} - (E_{MT_{13}} + E_{NTC})}{n}, \quad (3.2)$$

onde $E_{MT_{13}-NTC}$ é a energia total da estrutura, que combina o nanocluster com o nanotubo, $E_{MT_{13}}$ é a energia do nanocluster metálico com treze átomos, E_{NTC} , a energia do nanotubo e n representa o número de ligações entre átomos de metal e de carbono [48]. Neste caso, $n = 6$, para nanotubos *armchair* e $n = 5$, para nanotubos *zigzag*. Dividir o valor de energia de adesão pelo número de ligações possibilita verificar, da mesma maneira, para qual quiralidade o sistema (MT₁₃-NTCs) possui maior estabilidade. Ainda, a divisão por n atribui a interação aos átomos de superfície do catalisador dos quais derivam a maior parte das propriedades catalíticas, uma vez que a adsorção depende da estrutura eletrônica da superfície. Neste caso a densidade local dos estados d de energia ocupados é relacionada a adsorção de modo que quanto mais perto o centro de gravidade estiver do nível de Fermi, mais forte o adsorbato se liga a superfície [136, 137].

A Figura 3.8, mostra o gráfico com o comportamento da energia de adesão, calculada através da equação 3.2, correspondente as configurações MT₁₃-NTC. Considera-se de maior estabilidade a estrutura correspondente ao maior valor, em módulo, de E_{ads} . Os cálculos foram feitos com base no funcional PBE, amplamente utilizado para cálculos com estruturas deste tipo [138]. No entanto, a DFT não descreve as interações de longo alcance, características de ligações entre MTs e carbono. Por este motivo, foram consideradas, nos cálculos com funcional PBE, interações de dispersão através de correções de van der Waals (PBE+vdW). Ainda, a fim de avaliar os efeitos do acoplamento spin-órbita nas interações do nanotubo com os metais, principalmente pertencentes as séries $4d$ e $5d$, considerados metais pesados da tabela periódica, realizamos cálculos PBE+vdW+SOC.

Para cálculos com PBE, observa-se, de modo geral, maior estabilidade entre as configurações cujos metais correspondem ao início de cada série e possuem baixo preenchimento da camada de valência. Para a série $3d$, por exemplo, as estruturas conectadas aos clusters de Sc, Ti e V mostram-se mais estáveis tanto quando conectadas aos nanotubos *armchair*, quanto quando conectadas aos nanotubos *zigzag*. Porém, na generalidade os sistemas conectados aos nanotubos *zigzag* indicaram maior estabilidade, dentre as quais destaca-se o sistema de Ti. A alta estabilidade deste sistema, está relacionada a conexão entre o nanocluster e o nanotubo, uma vez que os diâmetros das duas estruturas são aproximadamente os mesmos (4,4 Å). Na região central da série, onde localizam-se metais com a camada semipreenchida (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) o valor de energia de adesão permanece na

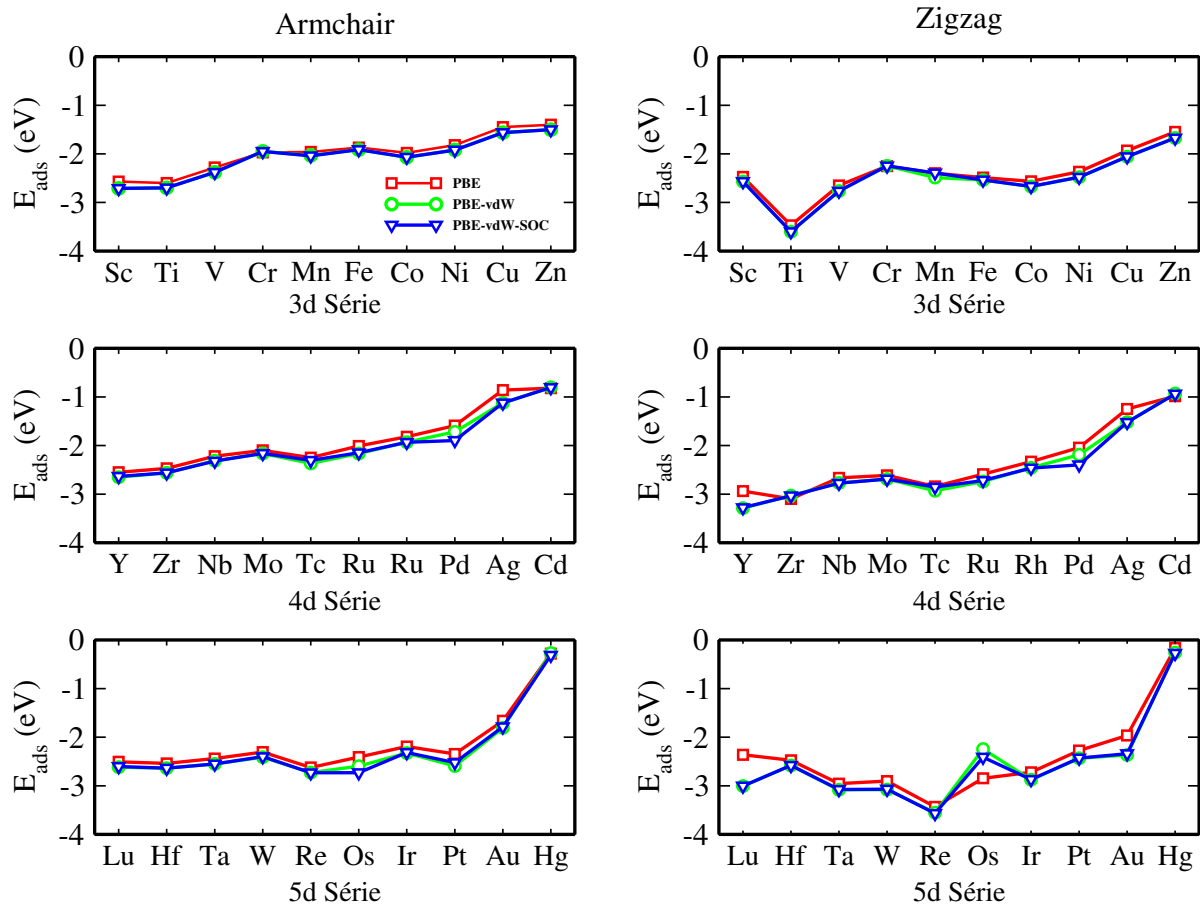


Figura 3.8 - Energia de adesão entre nanotubos de carbono e nanoclusters de metais de transição calculadas com PBE, PBE+vdW, PBE+vdW+SOC, em função do número atômico.

faixa de -2,36 eV até -2,64 eV, valores intermediários que enquadram-se no critério de um bom catalisador apontado por Silvear *et al.* [48]. Para os elementos localizados no final da série, como por exemplo Cu e Zn, a energia de adesão sofre decréscimo indicando os valores -1,93 eV e -1,55 eV, respectivamente.

Descrevendo as interações de longo alcance com o implemento das correções de vdW, nota-se, para a maior parte dos casos, o aumento da estabilidade do sistema. A Figura 3.8, mostra que para a série 3d, as curvas correspondentes aos valores de energia de adesão com e sem correções de dispersão possuem comportamentos correlatos, onde a curva que descreve as correções vdW percorre valores ligeiramente mais baixos. Para sistemas compostos por V e Mn, por exemplo, as correções de vdW geraram uma redução da energia de adesão de aproximadamente 0,1 eV, tanto para sistemas *armchair*, quanto *zigzag*. Os efeitos de acoplamento spin órbita calculados via PBE+vdW+SOC mostraram-se praticamente nulos para quase todos os sistemas com metais da série 3d.

Os sistemas compreendidos na série $4d$ mostraram comportamentos análogos aos sistemas da série $3d$, em relação a energia de adesão. Avaliando os resultados de cálculos somente com o funcional PBE, observa-se um aumento dos valores de energia de adesão e, conseqüentemente, um decréscimo na estabilidade, conforme ocorre o preenchimento da camada eletrônica do metal de transição. Deste modo, os sistemas considerados estáveis encontram-se no início da série como, por exemplo, Y e Zr com energias de adesão iguais a $-2,56$ eV e $-2,47$ eV, respectivamente, para sistemas *armchair*, e $-2,94$ eV e $-3,10$ eV para sistemas *zigzag*. Os sistemas cujos metais compreendem a região central da série também possuem baixos valores de energia, mostrando-se estáveis. Como exemplo destes, destacam-se os sistemas correspondentes aos metais Nb, Mo e Tc, com valores de energia de adesão $-2,67$ eV, $-2,04$ eV e $-2,84$ eV, respectivamente, para os sistemas *zigzag*, e $-2,22$ eV, $-2,09$ eV e $-2,25$ eV, respectivamente para os sistemas *armchair*. Os sistemas cujos metais localizam-se no final da série como, por exemplo, Ag e Cd, apresentam baixa estabilidade. Este comportamento explica-se em função da distância entre os átomos metálicos e os átomos de carbono. O gráfico da Figura 3.9 apresenta a distância d_{m-c} entre nanocluster e nanotubo em função do número atômico, onde pode-se observar menores distâncias para sistemas que apresentam maior estabilidade.

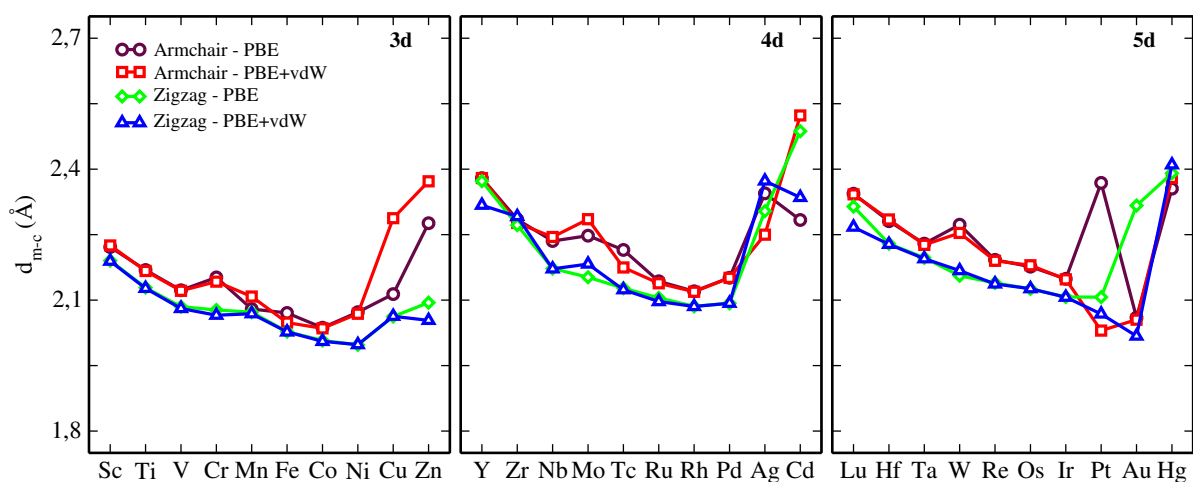


Figura 3.9 - Distância média entre átomos de MT e carbono (d_{m-c}) para sistemas *armchair* e *zigzag* com e sem correções de vdW, em função do número atômico.

De modo geral, a consideração das correções de vdW, para a série $4d$ resulta em uma sutil redução do valor de energia de adesão, como foi observado com os metais da série $3d$, uma vez que corrige as flutuações de carga envolvidas na ligação química. Os sistemas compostos por Pd, por exemplo, têm sua energia de adesão reduzida de $0,3$ eV, para as duas quiralidades de nanotubo. Ao serem considerados os efeitos relativísticos, observa-se que a curva correspondente aos cálculos PBE+vdW+SOC (Figura 3.8), via

de regra, acompanha o comportamento das demais (PBE e PBE+vdW). No entanto, novamente para o sistema Pd, para as duas quiralidades de nanotubo, ocorrem variações significativas de energia de adesão, como indica o gráfico da Figura 3.8.

As estruturas cujos metais compreendem a série $5d$, mostraram um comportamento similar aos casos anteriores ($3d$ e $4d$) somente para os sistemas *armchair*. Nestes, para cálculos com PBE, a estabilidade é alta para os elementos do início da série: Lu (-2,51 eV) e Hf (-2,54 eV). Os sistemas de mais baixa estabilidade são aqueles localizados ao final da série como Au (-1,66 eV) e Hg (-0,28 eV). Dentre os dez sistemas que compreendem a série, a estrutura de Re (-2,62 eV), localizada na região central, indica-se mais estável, conforme observado no gráfico da Figura 3.8. Ao considerarem-se as interações de longo alcance (PBE+vdW), ocorre um sutil aumento na estabilidade, onde a maior variação energética é atribuída ao sistema de W (0,33 eV). No entanto, nestas condições, o sistema correspondente ao metal Os passa a ser ligeiramente mais estável apresentando um valor de energia igual a -2,76 eV. Os efeitos de SOC, neste caso, provocaram pouca variação na energia de adesão, sendo a maior variação de 0,18 eV, para Os.

Os sistemas de configuração *zigzag*, mostraram comportamento distinto em relação aos sistemas de mesma quiralidade cujos metais compreendem as séries $3d$ e $4d$. Neste caso, em cálculos com PBE, os sistemas de menor energia são aqueles cujos metais encontram-se na região central da série como, por exemplo, Re (-3,43 eV), Ta (-2,95 eV) e W (-2,90 eV). Os sistemas de Lu e Hf apresentaram baixos valores de energia (-2,38 eV e -2,42 eV, respectivamente), indicando alta estabilidade. Os sistemas menos estáveis permanecem sendo aqueles localizados no final da série (Au e Hg). A adição das correções vdW aos cálculos resultou, na maioria dos casos, em um aumento na estabilidade. Nestas condições, elementos localizados no centro da série mantiveram-se os mais estáveis. Ainda, o sistema composto por Lu teve uma variação de -0,6 eV na energia de adesão aumentando a estabilidade da estrutura. Um comportamento irregular foi apresentado pelo sistema composto por Os: o sistema sofreu um aumento na energia de adesão, como mostra o gráfico da Figura 3.8, o que reduziu a estabilidade. Este comportamento pode ser atribuído primeiramente às variações estruturais, resultantes das correções de vdW. Uma vez corrigidas as interações de longo alcance, o número de elétrons desemparelhados na superfície do nanocluster sofre variações, afetando suas propriedades magnéticas e de adsorção. Com exceção do sistema de Os, os demais resultados obtidos considerando SOC (PBE+vdW+SOC) não apontaram variações significativas em relação aos cálculos em que foi considerado PBE+vdW.

3.2.2 Número de Coordenação Efetivo e Comprimento de Ligação Médio

Os gráficos da Figura 3.10 apontam que os valores de ECN para os clusters na fase gasosa permanecem em torno de 6,38, valor que caracteriza a estrutura icosaédrica por se aproximar do valor reportado pela literatura. O tamanho dos átomos (raio atômico) dos diferentes elementos que compõem o cluster podem ser apontados como uma das razões para as diferenças nos valores de ECN.

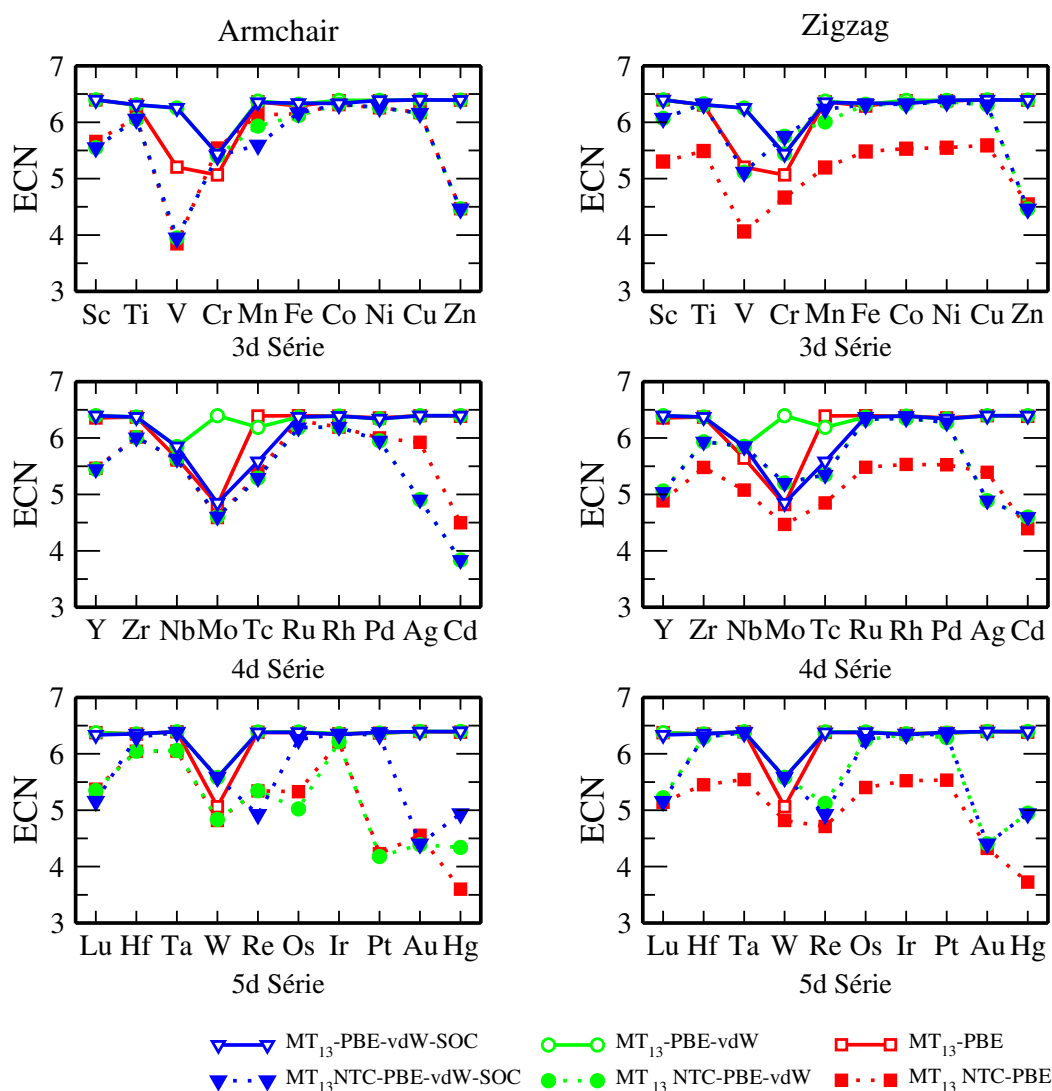


Figura 3.10 - Gráficos com os valores de ECN para os sistemas metálicos na fase gasosa e após a adesão dos tubos, em função do número atômico. Os valores obtidos foram calculados via funcionais PBE, PBE+vdW e PBE+vdW+SOC.

Na série 3d, quando calculados via PBE, os valores de ECN oscilaram em torno do valor ideal para um icosaédrio. A exceção ocorreu para os metais V (5,20) e Cr (5,06), que

apesar do baixo valor de ECN, não apresentaram significativa distorção. A consideração da correção de vdW nos sistemas gerou correção nos dois valores aumentando o valor do V para 6,25 e o do Cr para 5,06. De maneira geral as correções de vdW não provocaram variações significativas nos sistemas. O mesmo ocorreu para os cálculos que consideram PBE+vdW+SOC, nos quais as maiores variações nos valores de ECN foram de aproximadamente 0,02, para os metais Mn e Fe e 0,05 para o Co. Associa-se o comportamento destes sistemas as suas propriedades magnéticas, em função de suas camadas de valência semipreenchidas. Ao mesmo tempo, os nanoclusters Co_{13} e V_{13} não apresentam-se como ICO na sua configuração de menor energia [3]. Deste modo, são esperadas variações dos valores de ECN.

A adesão do nanotubo *armchair* gerou significativa deformação na estrutura dos nanoclusters, acarretando variações nos valores de ECN. Para os sistemas da série 3d as correções com PBE+vdW e PBE+vdW+SOC, não resultaram em variações consideráveis no valor de ECN das estruturas MT_{13} -NTC. Dentre estes casos apenas o sistema de Mn apresentou variação de 0,1 no valor de ECN, comparando a estrutura PBE com PBE+vdW. Este valor aumenta para 0,4 quando avaliado com PBE+vdW+SOC. Quando comparados os valores das estruturas MT_{13} -NTC com os valores de ECN dos clusters na fase gasosa, os metais Sc, V, Mn e Zn mostram a maior variação e conseqüentemente relevantes distorções estruturais. A maior das variações ocorre para o elemento Zn onde o valor de ECN decai para 4,46 e mantém aproximadamente o mesmo valor independente das correções de dispersão e efeitos relativísticos. Este comportamento faz com que a estrutura de Zn deforme-se a ponto de perder a conformação icosaédrica. Uma possível justificativa para esta deformação vem do fato de, na fase gasosa, a estrutura icosaédrica não corresponder à estrutura de menor energia do sistema de Zn_{13} [3].

Nas estruturas compreendidas na série 4d, os valores de ECN para os clusters dos sistemas MT_{13} -NTC alteram-se em relação aos clusters na fase gasosa para os sistemas com os metais Y, Ag e Cd. Nos três casos citados o valor da propriedade é reduzido de modo significativo após a interação com os nanotubos tanto *armchair*, quanto *zigzag*. O elemento Y, que na fase gasosa apresentou ECN aproximadamente igual a 6,39 sem variações para as correções relativísticas ou de dispersão, tem este valor reduzido para 5,46 (PBE) quando em interação com o fragmento de nanotubo *armchair*. Este comportamento indica consideráveis deformações na estrutura, que podem ser atribuídas ao raio atômico do Y, se considerado o modelo de esferas rígidas. Embora a configuração ICO, apresente-se como ideal para a adsorção do nanotubo em função da coincidência do diâmetro das duas estruturas, deve-se considerar as diferenças entre os raios atômicos de cada MT. Elementos localizados no início e no final das séries 3d, 4d e 5d, tendem a ter maior raio

em relação aos demais. Portanto, o diâmetro da estrutura ICO, nestes casos, torna-se maior do que o diâmetro do tubo, gerando distorções.

Para os elementos Cd e Ag, as variações ocorrem entre os nanoclusters na fase gasosa e as estruturas associadas aos sistemas MT_{13} -NTC. Na fase gasosa os dois metais apresentam ECNs próximos a 6,39, independente das correções de dispersão ou relativísticas. Quando associados aos nanotubos *armchair*, o valor de Ag cai para 5,92 e o valor de Cd para 4,50. Para os sistema de Ag a distorção da estrutura icosaédrica mostra-se pequena em relação a fase gasosa. No entanto, o sistema com Cd sofre distorções, e aumento no comprimento das ligações metálicas. Estes dois casos sofrem reduções nos valores de ECN para os cálculos com PBE+vdW que se mantém quando calculados com PBE+vdW+SOC. Em contrapartida, os sistemas Mo e Tc sofreram variações nos seus respectivos valores de ECN se comparados aos sistemas na fase gasosa calculados com PBE, somente. Contudo após a adição do nanotubo seu comportamento manteve-se próximo aos sistemas gasosos corrigidos como indica o gráfico da Figura 3.10. Para estes dois casos, a configuração ICO, não corresponde ao estado de menor energia de um MT_{13} o que faz com que o valor do ECN se distancie do valor ideal de um icosaédro perfeito, na fase gasosa. Porém, a medida do raio atômico dos metais Mo e Tc, permite que o diâmetro do nanocluster ICO coincida com o diâmetro dos fragmentos de nanotubo, facilitando a interação das duas estruturas.

O maior número de alterações dos valores ECN, dentre os sistemas *armchair*, foi observado para a série 5*d*. Nestes casos os efeitos das correções vdW e SOC foram bastante tênues. No entanto, ocorreram distorções e conseqüentemente variações nos valores de ECN dos nanoclusters pertencentes a alguns dos sistemas, se comparados aos mesmos na fase gasosa. A exemplo do nanocluster de Lu, que na fase gasosa apresenta ECN de 6,37 (PBE) e após adesão dos nanotubos (*armchair* ou *zigzag*), tem o ECN reduzido para aproximadamente 5,37 (PBE). Os efeitos relativísticos e de dispersão produziram baixa variação destes valores. Analisando toda a série 5*d* é possível aferir que entre os dez MTs nela compreendidos, somente três (Lu, Hf e Hg) possuem estrutura icosaédrica com 13 átomos como configuração de menor energia, portanto uma baixa variação de ECN no início da série é esperada. O sistema de Hg, por sua vez, apresentou consideráveis deformações na sua estrutura, o que pode ser justificado pelo grande comprimento das suas ligações, mesmo na configuração icosaédrica. Na região central da série, as variações nos valores de ECN acentuam-se para quase todos os elementos compreendidos entre W e Pt, salvo o metal Ir, que apresenta baixa variação de ECN e pouca deformação após a junção com o nanotubo. Os elementos W, Re e Os apresentam deformações na estrutura e variações nos valores de ECN, tanto em relação a fase gasosa, quanto em relação aos efeitos

relativísticos. Este é um comportamento esperado em função dos orbitais d parcialmente preenchidos destes metais.

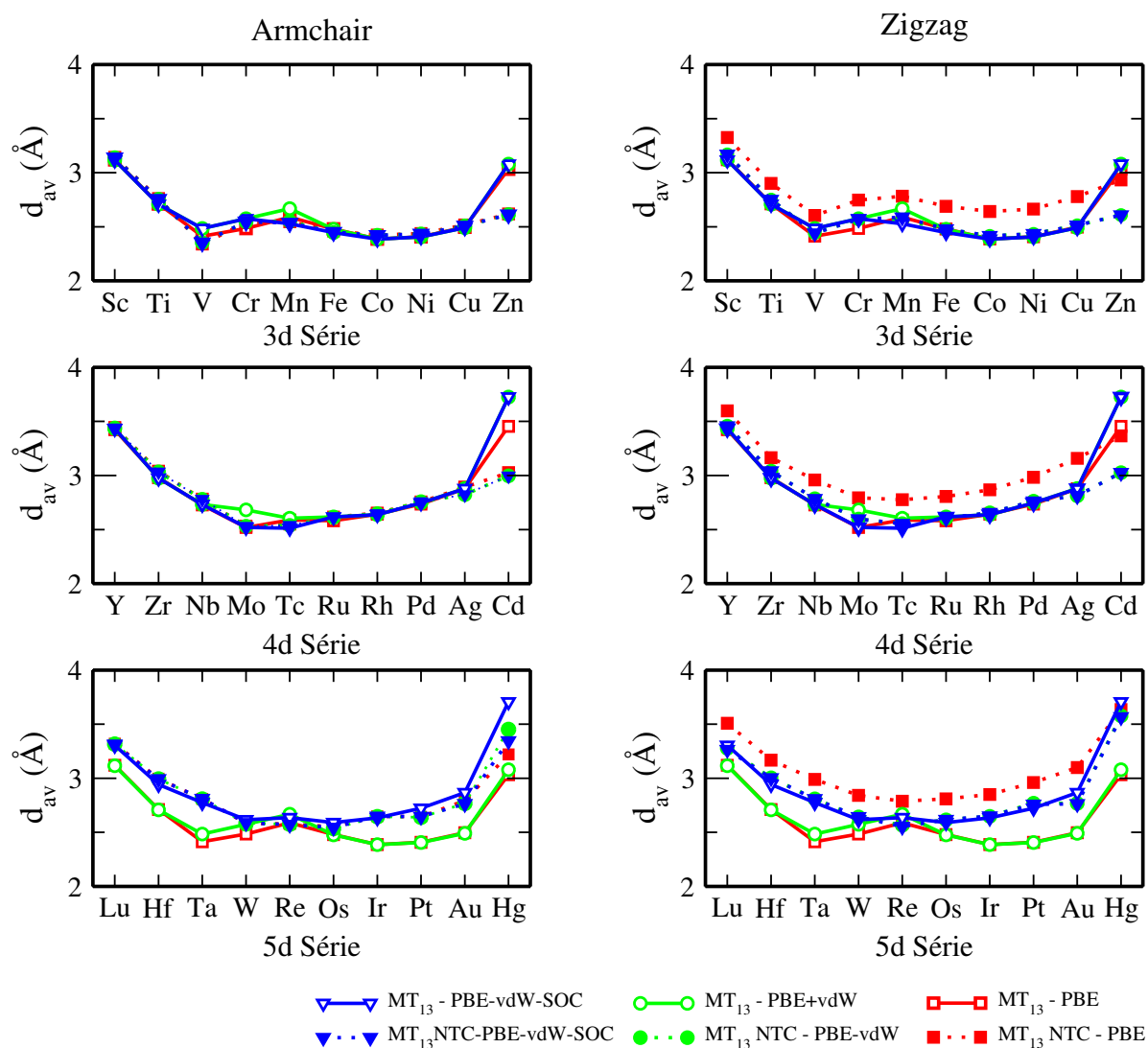


Figura 3.11 - Gráficos com os valores de d_{av} para os sistemas metálicos na fase gasosa e após a adesão dos tubos, em função do número atômico. Os valores obtidos foram calculados via funcionais PBE, PBE+vdW e PBE+vdW+SOC.

A Figura 3.11, apresenta os dados com os valores de d_{av} para todos os sistemas estudados (nanoclusters na fase gasosa e sistemas MT_{13} -NTC). Observa-se que o comportamento dos gráficos, tanto relativos as duas configurações de nanotubo acoplados aos trinta metais, quanto aos clusters na fase gasosa, é aproximadamente parabólico. Resultado este já esperado, tendo em vista o comportamento de sistemas cristalinos de metais de transição [134]. O comportamento destes sistemas pode ser analisado do ponto de vista do modelo de esferas rígidas onde os átomos são representados por esferas de diâmetro

fixo. Neste modelo, o raio atômico pode ser calculado por $R^{MT} = \frac{d_{av}}{2}$. Assim, para as estruturas localizadas no início da série encontramos $R^{MT} = 1,56 \text{ \AA}$ (Sc), $1,72 \text{ \AA}$ (Y) e $1,65 \text{ \AA}$ (Lu), a partir dos cálculos PBE+vdW+SOC. Esses valores apresentaram baixa variação em relação aos reportados pela literatura [139], sendo a maior delas de $0,24 \text{ \AA}$, para o nanocluster de Y. O mesmo foi observado para a região central da série, onde $R^{MT} = 1,26 \text{ \AA}$ (Mn), $1,25 \text{ \AA}$ (Tc) e $1,32 \text{ \AA}$ (Re). Na região que compreende o final da série, os valores foram de $1,54 \text{ \AA}$ (Zn), $1,86 \text{ \AA}$ (Ag) e $1,85 \text{ \AA}$ (Hg), dos quais o Hg apresentou maior discrepância em relação a literatura ($0,28 \text{ \AA}$). Deste modo, pode-se observar que os valores de d_{av} acompanham o comportamento do raio atômico e, conseqüentemente, o tamanho dos átomos estudados para cada estrutura. Indicando que os maiores valores de d_{av} correspondem as estruturas cujos metais possuem mínima ou máxima ocupação dos estados d , localizados no início e no final de cada série, respectivamente. Os valores mais baixos dizem respeito aos sistemas compostos por metais localizados na região central da série, cuja camada d é semipreenchida.

Com relação as estruturas pertencentes a série $3d$, pode-se observar a ocorrência de valores cujos comportamentos desviam da curva de d_{av} . Estes valores estão localizados na região central da série e correspondem aos metais Cr, Fe e Mn. Os três metais possuem preenchimento parcial das suas respectivas camadas de valência. Sendo assim, pode-se associar este comportamento às propriedades magnéticas destes materiais, discutidas na seção seguinte. Os efeitos relativísticos e de dispersão não interferiram, de maneira significativa, no valor de d_{av} para os nanoclusters na fase gasosa, do mesmo modo que a adição do nanotubo *armchair*, produz poucas alterações para estes valores. O gráfico da Figura 3.11 aponta uma variação no d_{av} para o nanocluster de Zn, após a conexão com o nanotubo *armchair*. O mesmo comportamento acontece com relação ao nanotubo *zigzag*. Esta variação justifica-se em função das distorções estruturais sofridas pelo nanocluster com a adesão do nanotubo, visto que na fase gasosa de Zn_{13} , o icosaédro não é a configuração de menor energia.

Na série $4d$, os sistemas Tc ($2,58 \text{ \AA}$) e Ru ($2,58 \text{ \AA}$) apresentam desvios na curva de d_{av} para os cálculos em que considerou-se somente PBE. As correções de vdW acenam este desvio para o Tc ($2,61 \text{ \AA}$) e, ainda, produzem um deslocamento no valor da propriedade para o Mo ($2,60 \text{ \AA}$). Adicionando efeitos relativísticos aos cálculos, obteve-se um comportamento próximo aos dos cálculos feitos somente com PBE. Este tipo de comportamento é esperado para MTs localizados na região central da série, em função do preenchimento parcial do orbital d . A conexão com o nanotubo *armchair*, embora tenha gerado distorções estruturais, pouco altera os valores de d_{av} , quando comparados aos valores correspondentes as estruturas na fase gasosa. No entanto, o sistema composto por

Cd, demonstra uma considerável distorção estrutural o que implica em uma variação de $0,73 \text{ \AA}$ no valor desta propriedade, levando em consideração as correções relativísticas e de dispersão. Para os sistemas de quiralidade *zigzag*, o comportamento do d_{av} é semelhante ao dos sistemas *armchair*. Nestes casos, embora, na fase gasosa, os nanoclusters de Mo e Tc possuam valores que desviem da curva de d_{av} , a adesão do nanotubo gera a correção dos desvios, fazendo com que a curva assumira novamente um comportamento aproximadamente parabólico. Para a série $4d$, a conexão do nanotubo *zigzag* ao nanocluster não resulta em variações significativas nos valores de d_{av} . No entanto, observa-se pelo gráfico da Figura 3.11 que os sistemas de Cd destoam deste comportamento, apresentando uma variação de aproximadamente $0,73 \text{ \AA}$ no valor do d_{av} . Este resultado pode ser comparado ao resultado obtido para a mesma análise, quando feita com metais da série $3d$. Para esta situação, a maior distorção estrutural, e também variação do valor de d_{av} do sistema MT_{13} -NTC, em relação ao cluster na fase gasosa, foi observada para o último metal da série, o Zn. Assim como o Cd, o metal Zn possui ocupação total da sua camada de valência.

As distorções presentes em algumas estruturas podem ser justificadas pelo fato de o sistema possuir simetria icosaédrica. Embora a estrutura icosaédrica possua as características ideais para testes com nanotubos, como destacado nas seções anteriores, sabe-se que ela não apresenta o menor estado de energia para alguns metais de transição da tabela periódica [3]. Estruturas como Y_{13} , W_{13} e Hg_{13} , por exemplo, quando no estado fundamental, podem assumir uma configuração *buckled biplanar* (BBP). O mesmo ocorre para as estruturas de Zn_{13} e Cd_{13} [3], que apresentam altas deformações quando associadas ao nanotubo. Assim, quando o sistema é perturbado pela adição do nanotubo, pode tender a buscar pela configuração de menor energia.

Analisando os valores de d_{av} para as estruturas de nanoclusters na fase gasosa, pertencentes a série $5d$, observa-se, como nos casos anteriores, um comportamento aproximadamente parabólico da curva. Porém, os valores localizados na região central da curva (W, Re e Os) apresentam uma leve variação, muito menor do que os desvios constatados para as séries $3d$ e $4d$. As correções relativísticas e de vdW, pouco alteraram os resultados obtidos. No entanto a adesão do nanotubo *armchair* reduz sutilmente os valores de d_{av} destes sistemas. O sistema de Hg é, entre os dez metais da série, o que apresenta a maior variação no d_{av} do nanocluster após a adição do nanotubo ($0,43 \text{ \AA}$), calculados com funcional PBE sem correções de vdW ou SOC. A mesma relação, calculada para o sistema com estas correções apontou uma diferença de $0,23 \text{ \AA}$. Este comportamento compara-se aos dos sistemas de Zn e Cd, localizados no final de suas respectivas séries e que, assim como o Hg, possuem ocupação máxima dos orbitais de valência. Por outro lado, pode-se

observar que, para os sistemas de quiralidade *zigzag*, as variações nos valores de d_{av} com a adesão do tubo, ocorrem somente para os cálculos sem correções. A consideração de efeitos relativísticos e correções de vdW, aproxima o valor de d_{av} da estrutura MT₁₃-NTC dos valores de d_{av} dos sistemas na fase gasosa.

3.2.3 Momento Magnético Total

O estudo do momento magnético total torna-se relevante neste trabalho, pois relaciona-se com a reatividade dos sistemas metálicos, uma vez que depende do ordenamento de spin dos elétrons que preenchem a camada de valência dos átomos de superfície da estrutura [140]. Haja visto que o objetivo deste estudo é encontrar catalisadores ideais para o crescimento de NTCs. Buscamos por metais que, além de apresentarem estabilidade nas ligações com o nanotubo, sejam reativos com o carbono [48]. Deste modo, foram inicialmente analisados os momentos magnéticos das estruturas na fase gasosa calculadas com funcional PBE e PBE+vdW.

A adição do nanotubo aos nanoclusters de metais de transição gera perturbações nos valores de momento magnético de todos os sistemas, independente da quiralidade do tubo. Para os sistemas da série *3d*, a adição do nanotubo *armchair* resulta, de maneira geral, em um decaimento do momento magnético, devido a interação dos átomos de metal com os átomos de carbono. No entanto, o comportamento característico dos sistemas na fase gasosa é observado também para estes casos. Logo, pode-se apontar que a maior contribuição magnética é, como esperado, advinda do metal de transição. Os gráficos da Figura 3.12 apresentam o comportamento do momento magnético para os sistemas MT₁₃-NTC. As correções de vdW para os sistemas *armchair*, produziram variações, não somente na região central, como também no início da série, onde ocorre menor preenchimento eletrônico. Os sistemas de Sc e Ti tiveram os valores de momento aumentados de $9 \mu_B$ e $2 \mu_B$ para $11 \mu_B$ e $4 \mu_B$, respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado as variações da estrutura em função do tamanho dos respectivos átomos metálicos. As maiores variações ocorrem na região que compreende os elementos Cr, Mn, Fe e Co, elementos cujos átomos possuem orbitais de valência parcialmente preenchidos. Para os sistemas Ni ($8 \mu_B$), Cu ($1 \mu_B$) e Zn ($0 \mu_B$), elementos de maior ocupação orbital, as correções de vdW não influenciaram nos valores de momento magnético. Além disso, os valores de momento magnético destes três sistemas decaem, chegando a zero para o sistema de Zn. O mesmo comportamento foi observado para a fase gasosa e comparado ao momento magnético local do átomo do metal correspondente. Os sistemas *zigzag*, no entanto, apresentaram algumas diferenças em relação a este comportamento. Para estes casos, as correções de vdW produziram variações somente na região que compreende os elementos parcialmente preenchidos (Cr, Mn, Fe e Co), como aponta a Figura 3.12. De

modo geral, o comportamento das curvas do nanotubo *zigzag* é similar ao comportamento das mesmas para os nanotubos *armchair* e conseqüentemente para a fase gasosa.

No entanto, os valores de momento magnético para os sistemas *zigzag* apresentaram-se mais altos de modo que o sistema composto por Zn sofreu um aumento de $1 \mu_B$ no momento magnético. Este aumento pode ser conseqüência da distorção estrutural do nanocluster gerada pelo nanotubo. O momento magnético dos materiais tem forte dependência da configuração geométrica do mesmo. Deste modo, as variações das propriedades estruturais, como d_{av} , por exemplo, afetam diretamente os valores de momento magnético dos sistemas. Comparando os gráficos de d_{av} (Figura 3.11) e de momento magnético (Figura 3.12), observamos que os valores mais altos de momento magnético correspondem as mesmas estruturas (Mn, Fe, Co e Ni) que apresentaram baixos valores de d_{av} . É possível que a redução do comprimento de ligação tenha gerado um aumento do momento magnético em função da localização dos elétrons de valência nos estados d .

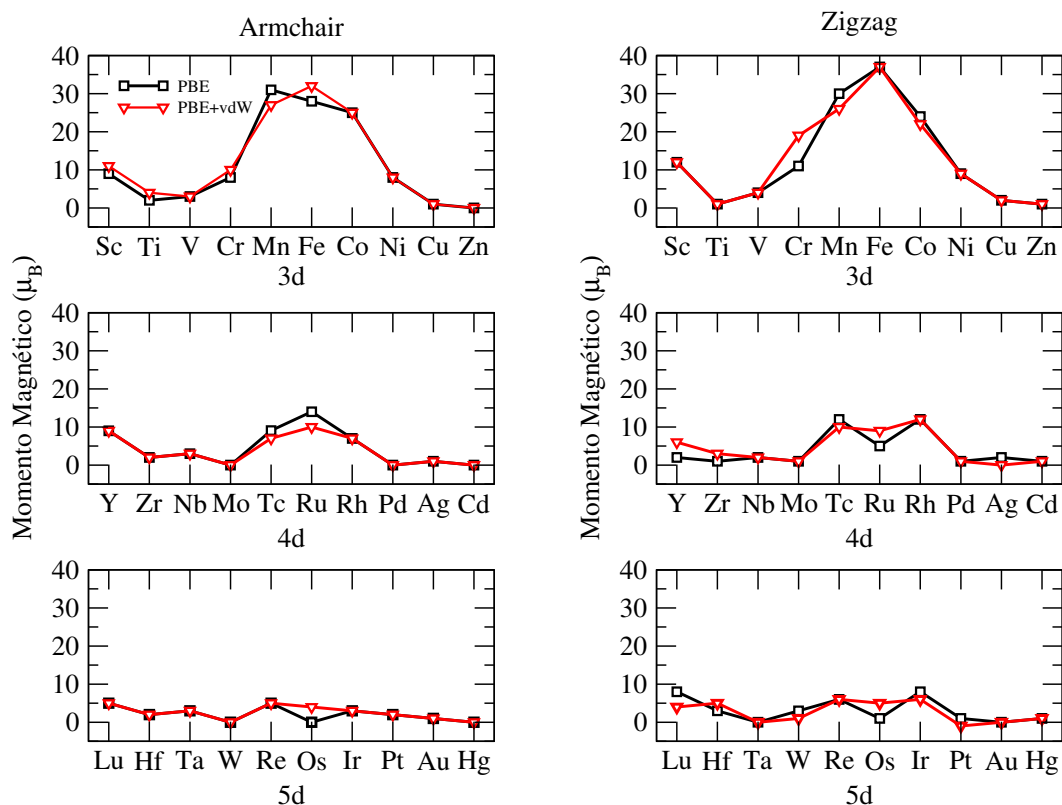


Figura 3.12 - Gráficos do momento magnético total de sistemas de nanoclusters de metais de transição associados a nanotubos de carbono de quiralidades *armchair* e *zigzag*, em função do número atômico.

Assim como os sistemas da série $3d$, as configurações correspondentes a série $4d$ apresentaram um comportamento próximo aos dos seus respectivos metais na fase gasosa.

Para os sistemas *armchair*, os picos nos valores de momento magnético ocorrem para as estruturas de Tc ($9 \mu_B$), Ru ($14 \mu_B$) e Rh ($7 \mu_B$). As correções de vdW provocam uma redução nos valores para Tc ($7 \mu_B$) e Ru ($10 \mu_B$), uma vez que corrigem os comprimentos de ligação, aumentando, por exemplo, em $0,3 \text{ \AA}$ o valor de d_{av} do nanocluster de Tc. Os sistemas *zigzag* possuem baixos valores de momento magnético para os MT Y ($2 \mu_B$) e Zr ($1 \mu_B$), diferente do comportamento dos sistemas *armchair* e em fase gasosa. Estes valores aumentam para $6 \mu_B$ no sistema de Y e $3 \mu_B$, no sistema de Zr, quando adicionadas correções de vdW, gerando uma redução nos valores de d_{av} de ambas as estruturas (Figura 3.11). Para os casos *zigzag*, os picos de momento magnético ocorrem para os sistemas Tc ($12 \mu_B$) e Rh ($12 \mu_B$), enquanto um decréscimo entre estes sistemas é observado para o sistema de Ru ($5 \mu_B$). Este comportamento é similar ao observado para os clusters de Tc, Ru e Rh na fase gasosa. As correções de vdW, neste caso, reduzem o d_{av} e aumentam o momento magnético. Os momentos magnéticos dos elementos relacionados ao final da série, Pd ($1 \mu_B$), Ag ($2 \mu_B$) e Cd ($1 \mu_B$) apresentaram baixos valores, ainda que, diferente da fase gasosa, o sistema de Cd não apresente momento magnético nulo. O sistema de Ag, teve seu momento magnético reduzido para $0 \mu_B$ após as correções de vdW que acarretaram a redução do d_{av} . Nos casos supracitados, as correções de vdW mostraram-se de grande relevância no estudo das propriedades magnéticas destes materiais. Ao serem corrigidas, as interações de longo alcance, o emparelhamento dos elétrons da camada de valência é alterado, afetando, diretamente, o momento magnético.

Com relação aos sistemas da série $5d$, observa-se, de maneira geral, uma queda nos valores de momento magnético em relação aos sistemas $4d$ e $3d$. Todavia, o comportamento das curvas (*armchair* e *zigzag*) aproxima-se dos sistemas na fase gasosa. Para os sistemas *zigzag* ocorre uma queda no valor de momento magnético da estrutura de Os ($1 \mu_B$) e picos nos sistemas de Re ($6 \mu_B$) e Ir ($8 \mu_B$). As correções de vdW aumentam o valor do momento magnético para os sistemas de Os ($5 \mu_B$) e reduzem o valor para o Ir ($6 \mu_B$). Para ambos os casos, as correções de vdW provocaram um aumento de aproximadamente $0,2 \text{ \AA}$ no valor do d_{av} , comportamento já esperado devido as correções das interações de longo alcance, sobretudo na região onde a camada d é semipreenchida. Tanto os cálculos com PBE quanto com PBE+vdW, resultaram em momento magnético nulo para os casos de Au e Ta. Para os sistemas *armchair*, observa-se comportamento similar com um pico de momento magnético para o sistema de Re ($5 \mu_B$) e queda no valor para Os ($0 \mu_B$). As correções de vdW geraram um aumento no valor do momento magnético de Os para $4 \mu_B$, deste modo o comportamento do gráfico de momento magnético da Figura 3.12 passa a ser uma reta decrescente a partir do valor correspondente ao sistema de Re variando de $5 \mu_B$ (Re) até $0 \mu_B$ (Hg).

3.2.4 Modelo da Banda d

Um fator importante para o estudo da reatividade em superfícies metálicas está relacionado ao conhecimento da densidade de estados dos materiais (DOS – *Density of States*). A representação da DOS mostra a possibilidade de ocupação de estados dentro de determinada faixa de energia. Deste modo, reações químicas ocorrem quando orbitais semipreenchidos ou vazios e de baixa energia forem acessíveis. Materiais compostos por metais de transição, por exemplo, seguem o Modelo da Banda d , proposto por Hammer e Norskov [141]. Neste modelo, a energia de DOS é normalizada, tomando a energia de Fermi centrada em zero.

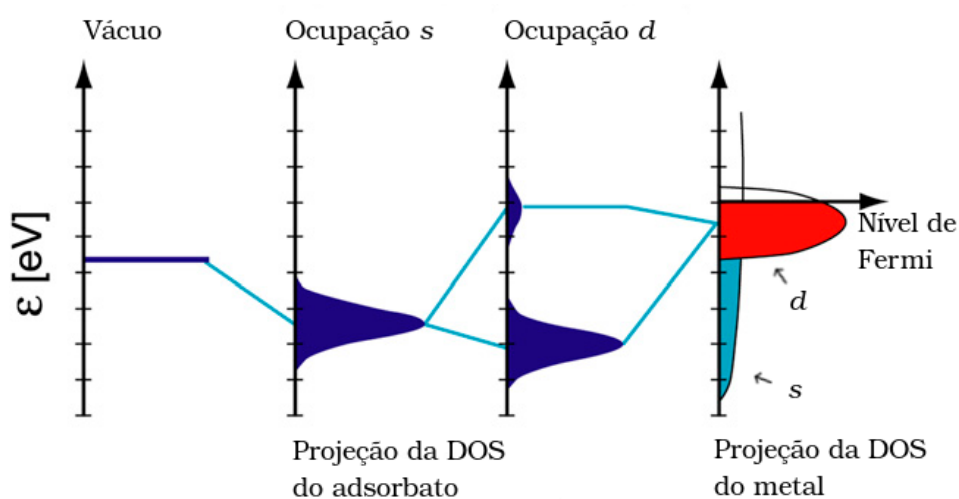


Figura 3.13 - Formação de ligação química entre um adsorbato e uma superfície metálica. Adaptado de [10].

O Modelo da Banda d é uma descrição aproximada da formação de ligações químicas na superfície metálica. Ele descreve os estados de valência do adsorbato e os estados s e d da superfície do metal de transição [141]. A Figura 3.13 ilustra a formação de uma ligação química entre um orbital de valência de um determinado adsorbato e os estados s e d de uma superfície de MT. Neste caso, os estados de valência do metal de transição podem ser divididos em estados s , com elétrons itinerantes (de acordo com o critério de Stoner [142]), e em estados d localizados. O adsorbato forma, então, uma ligação com o orbital s e, depois comuta com o orbital d do metal. A interação com a banda do orbital s , leva a ampliação e mudança nos estados de adesão. Uma vez que os metais possuem a banda s larga e parcialmente preenchida, a energia relacionada a interação apresentará pouca diferença em relação a cada MT [10, 143]. A diferença na interação de diferentes MTs está associada aos estados d . A interação entre o metal e o

adsorbato forma estados ligantes e anti-ligantes, como ocorre na formação de moléculas. Deste modo, a intensidade da ligação dependerá do preenchimento destes estados, sendo alta quando os estados ligantes encontram-se completamente preenchidos. Logo, a medida que ocorre o preenchimento dos estados anti-ligantes, a intensidade da ligação sofre redução [143].

Em moléculas na fase gasosa, o preenchimento dos estados anti-ligantes ocorre em função da quantidade de elétrons do sistema. Porém, em superfícies metálicas existe uma grande quantidade de elétrons de valência, assim, o preenchimento dos estados anti-ligantes é descrito pela energia destes estados em relação ao nível de Fermi. Como os estados anti-ligantes estão sempre localizados acima do nível de Fermi, a energia dos estados d , ou centro de gravidade da banda d , é um bom indicador da intensidade da interação, pois esta propriedade varia substancialmente para cada MT, uma vez que o número de estados anti-ligantes depende do metal em questão [143]. Portanto, quanto mais próximo o centro de gravidade da banda d estiver do nível de Fermi, maior será a reatividade do metal.

3.2.5 Centro de Gravidade da Banda d para os nanoclusters MT_{13}

Objetivando um melhor entendimento em relação a estrutura eletrônica dos sistemas, foram calculados os valores de centro de gravidade da banda d , ε , permitindo relacionar a densidade de estados com propriedades de adesão (E_{ad}). De acordo com o modelo de banda d , a magnitude da adesão de um sistema sobre uma superfície metálica pode ser correlacionada à distância do valor de ε em relação ao nível de Fermi (zero, neste trabalho). A Figura 3.14 (a) apresenta os valores de ε em função do número atômico. Foram obtidos os valores majoritários (*up*) e minoritários (*down*) das componentes de spin. Como esperado, em função da localização eletrônica, apenas os metais da série $3d$ apresentam pequenas discrepâncias entre os valores *up* e *down* de ε . Por esta razão, foram consideradas as médias entre as contribuições *up* e *down*.

Na Figura 3.14 (a), os primeiros elementos de cada série apresentam-se como bons candidatos a interação com o NTC em função da proximidade de seus valores de ε em relação ao nível de Fermi. Em seguida, o mesmo comportamento é observado para a região central nas três séries, onde localizam-se os metais Fe, Co e Ni, comumente reportados como bons catalisadores [46, 144]. Os metais localizados ao final de cada série não são considerados bons catalisadores por apresentarem valores de ε distantes do nível de Fermi. A Figura 3.14 (b) mostra a correlação linear entre E_{ad} e ε , comumente encontrada para diversos sistemas metálicos na literatura [107, 145, 146]. Os coeficientes de regressão linear correspondentes aos sistemas $3d$, $4d$ e $5d$, são apresentados no Apêndice F. Neste caso, pode-se observar que o aumento da magnitude da energia de adesão apresenta uma relação

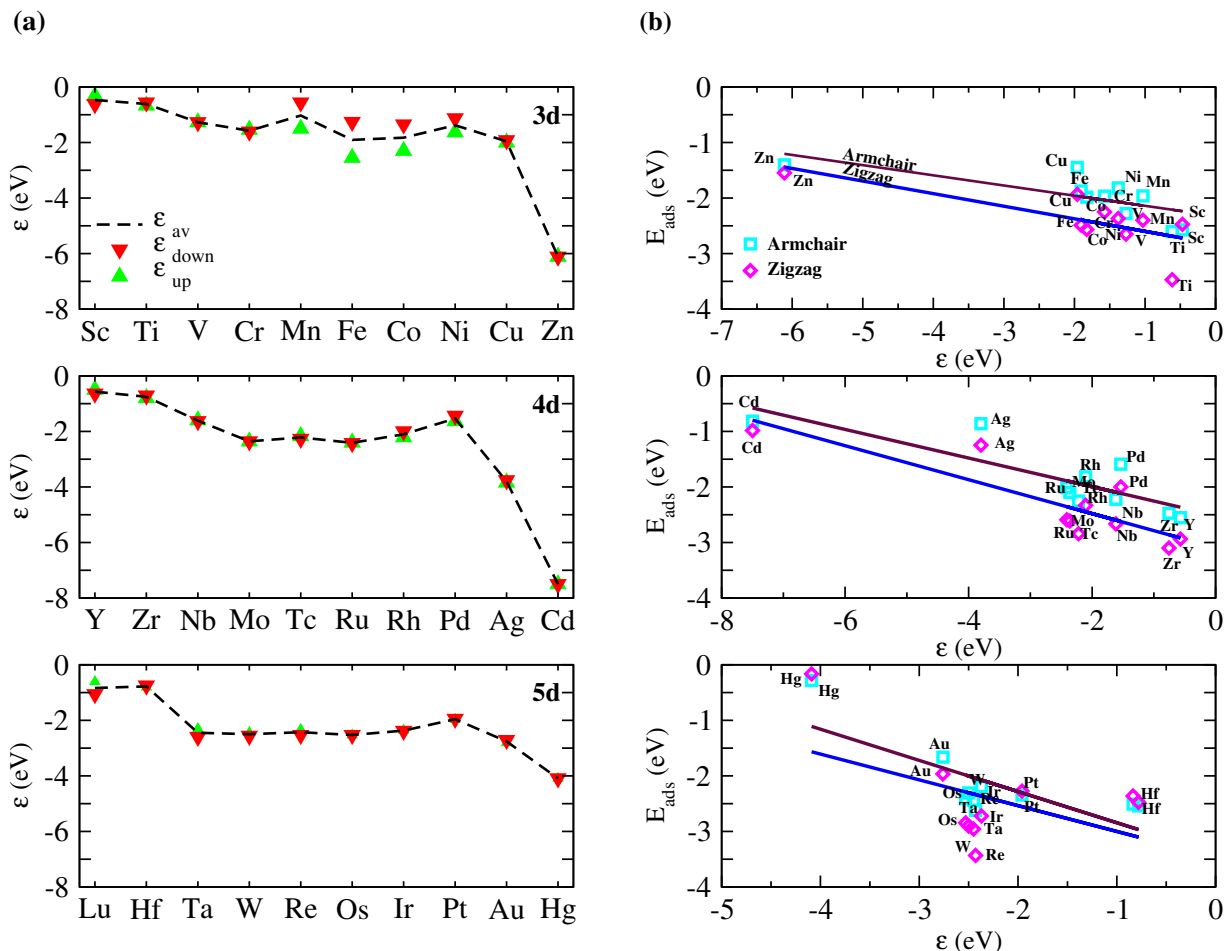


Figura 3.14 - (a) Centro de gravidade dos estados d ocupados dos 30 MTs, em função do número atômico. Em vermelho, os valores minoritários ϵ_{down} , em verde os valores majoritários ϵ_{up} e em preto a média entre as duas contribuições. (b) Energia de adesão em função do centro de gravidade dos estados d ocupados para os MT_{13} interagindo com nanotubos *armchair* e *zigzag*. As linhas indicam um *fitting* linear [11].

linear com o centro de gravidade da banda d , a medida que este se aproxima do nível de Fermi. Logo, existe uma relação direta entre as duas propriedades, evidenciada pelo *fitting* linear apresentado na Figura 3.14 (b). As duas quiralidades de nanotubo apresentam uma tendência similar ao longo de cada série, na qual os valores para *zigzag* apresentam maior intensidade na interação. Tal comportamento indica que a partir da correlação entre E_{ad} e ϵ é possível apontar entre os MT_{13} , os melhores candidatos a interação com nanotubos.

Neste contexto, é possível construir um cenário para a adesão de fragmentos de nanotubos de carbono em MT_{13} , no qual estes nanoclusters apresentam-se como modelos estáveis viabilizando a caracterização do processo de crescimento de nanotubo. Este modelo, então, permite um estudo do nanocluster combinado a uma análise do ϵ , o que corrobora com a escolha do melhor metal catalisador. Esta previsão pode ser verificada

pela relação linear entre E_{ad} e ε . Sendo assim, podemos apontar como possíveis candidatos a catalisadores para o processo de crescimento de nanotubos de carbono, os metais: Sc–Cu, localizados na série $3d$; Y–Nb e Pd, pertencentes a série $4d$; e Lu, Hf e Pt, série $5d$. Estes resultados estão de acordo com resultados obtidos previamente na literatura [48].

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico acerca da interação de nanoclusters metálicos de treze átomos (MT_{13}) com fragmentos de nanotubos de carbono de quiralidades *armchair* (3,3) e *zigzag* (5,0), considerando os trinta metais de transição da tabela periódica. Com o objetivo de determinar um indicador teórico para os melhores candidatos a catalisadores no processo de crescimento de NTCs, foram considerados nanoclusters de MT_{13} na configuração ICO. A escolha da configuração de nanocluster é dada, visto que esta apresenta alta simetria e conexão perfeita com a estrutura dos NTCs. Os nanoclusters foram acoplados a fragmentos constituídos de cinco células unitárias de nanotubos *armchair* e três células unitárias de nanotubos *zigzag*. Estas configurações simulam os fragmentos curtos de NTCs formados inicialmente durante o processo de crescimento. Para todos os cálculos, foram realizadas otimizações geométricas completas, sem restrições, permitindo as principais adaptações estruturais do sistema para estabilização. Todas as análises foram feitas com base em cálculos via Teoria do Funcional da Densidade, utilizando o funcional PBE (DFT-PBE) conforme implementada no código *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP). Buscando descrever corretamente as interações de longo alcance, correções de vdW foram implementadas (DFT-PBE-vdW). Ainda, correções relativísticas foram consideradas em cálculos incluindo efeitos de acoplamento spin-órbita (DFT-PBE-vdW-SOC).

Os cálculos de frequências vibracionais apontaram todos os trinta MT_{13} como mínimos locais na configuração ICO, permitindo o estudo da interação com os fragmentos de NTC. As curvas de energia de ligação e de comprimento médio de ligação para estas estruturas, em função do número atômico, apresentaram comportamento aproximadamente parabólico. O mesmo foi observado para estes MTs em suas respectivas configurações na fase *bulk*. Consequentemente, os mesmos mecanismos usados para explicar as tendências do *bulk* aplicam-se aos nanoclusters como, por exemplo, a ocupação parcial dos estados *d* ligantes e anti-ligantes. As discrepâncias observadas em alguns pontos das curvas de energia de ligação justificam-se por distorções estruturais e variações na configuração magnética. A conexão entre os MT_{13} e os fragmentos de NTC é dada pela interação dos cinco átomos de carbono da borda do NTC *zigzag* com os cinco átomos metálicos que constituem o pentágono formado ao redor dos eixos do icosaédro. Assim, as interações C–MT deram-se preferencialmente pelo sítio *top*, com exceção dos sistemas de Ti_{13} , Hf_{13} e Zr_{13} , que demonstraram preferência pelo sítio *bridge*. Para o caso dos sistemas *armchair*, a configuração de menor energia apresentou a preferência pela combinação dos sítios *top* e *bridge*. De acordo com os valores de energia de adesão, todos os trinta MT_{13} mostraram um comportamento energeticamente favorável à interação com os nanotubos, tanto *zigzag*

quanto *armchair*. No entanto, mostraram-se mais intensas, as interações, para os sistemas com menor ocupação dos estados d . De modo geral, as configurações com nanotubos *zigzag* apresentam maior estabilidade em relação aos nanotubos *armchair*. A distância média de ligação entre os átomos metálicos dos nanoclusters e os átomos de carbono dos NTCs, é governada pela variação do raio atômico dos MTs pertencentes a cada série. Quanto menor esta distância, mais intensa é a interação C–MT. Sendo assim, a distância entre os MT₁₃ e os fragmentos, possui relação direta com os valores de energia de adesão.

O centro de gravidade da banda d , mostrou-se um bom indicador descritivo para catálise, pois correlaciona as densidades de estados e propriedades de adsorção, indicando um comportamento linear desta propriedade em relação a energia de adesão. Neste sentido, os metais ideais para catálise no processo de crescimento de nanotubos são aqueles que apresentam, ao mesmo tempo, alta estabilidade e centro de gravidade da banda d próximo ao nível de Fermi. Assim, são considerados bons candidatos na interação com nanotubos de carbono os dois primeiros MTs de cada série, bem como os localizados na região central das mesmas, o que forma um conjunto de MTs compostos por Sc-Cu, Y-Nb, Pd, Lu, Hf e Pt. Este cenário é reforçado pela relação de linearidade entre a energia de adesão e o centro de gravidade dos estados d ocupados. Os resultados deste trabalho, apontam que o decréscimo da energia de adesão, logo o aumento da intensidade da interação, possui uma relação linear com o centro de gravidade dos estados d ocupados, próximos ao nível de Fermi. Conseqüentemente, é observado um decréscimo na intensidade de interação entre os NTCs e os MT₁₃ com menor ocupação dos estados d . Este comportamento energético é associado a menor distância entre os nanoclusters e os fragmentos de nanotubo após a adesão. Além disso, após a interação com o fragmento de NTC, o comprimento médio de ligação dos MT₁₃ sofre um aumento, evidenciando o enfraquecimento das interações entre os átomos de metal do nanocluster. Nestas condições, o centro de gravidade da banda d pode ser considerado um indicador teórico para o MT₁₃ que melhor se enquadra na condição de catalisador no processo de crescimento de NTCs.

Artigos Publicados

- Peraça, C. S. T.; Nagurniak, G. R.; Orenha, R. P.; Parreira, R. L.; Piotrowski, M. J. A theoretical indicator of transition-metal nanoclusters applied in the carbon nanotube nucleation process: a DFT study. **Dalton Transactions**, 49(2), 492-503, (2020).
- Nagurniak, G. R.; Peraça, C. S. T.; Orenha, R. P.; Parreira, R. L. T.; Piotrowski, M. J. Double-bond elucidation for arsagermene with a tricoordinate germanium center: a theoretical survey. **New Journal of Chemistry**, 43(39), 15681-15690, (2019).

Projetos em desenvolvimento

- Peraça, C. S. T.; Andriani, K. F.; Piotrowski M. J; Da Silva, J. L. F. *Ab Initio* Investigation of the CH₄ Dehydrogenation on CeO₂ Particles. Manuscript in preparation.

A APÊNDICE A

A.1 Método de Thomas-Fermi

O método de Thomas-Fermi [88, 89] é o primeiro método utilizado na solução de problemas envolvendo muitos corpos, que propõe o uso da densidade eletrônica como variável de interesse. Apesar de não apresentar a precisão necessária para cálculos de estrutura eletrônica atuais, o método ilustra a substituição da função de onda do sistema pela densidade eletrônica. Neste modelo, a energia total do sistema é considerada como funcional da densidade. A solução para este problema parte do modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, onde, em temperaturas usuais, a relação $k_B T \ll V_{ext}$, é válida (com exceção da região periférica do átomo, onde a probabilidade de se encontrar um elétron é mais baixa). Seguindo esta estatística, a ocupação dos estados eletrônicos é imposta de acordo com a ordem de aumento de energia. Se considerarmos o problema envolvendo um átomo com N elétrons, tem-se um conjunto de partículas independentes em movimento, com uma energia do tipo poço quadrado infinito. A densidade para um conjunto de elétrons, neste contexto, supondo a energia do sistema menor que um dado valor de energia ε , é:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}(2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{A.1})$$

Dado um sistema atômico de simetria esférica, V_{ext} age como um potencial central. Neste modelo, supõe-se que os elétrons localizados nestas posições, possuem valores de energia cinética que vão de zero até V_{ext} . Os elétrons com energia cinética máxima, têm energia total nula, assim supõem-se que a densidade de elétrons a uma distância r do núcleo pode ser definida a partir da energia cinética máxima do mesmo modo que a densidade de elétrons livres é definida pelo valor de ε da equação A.1. Então, escreve-se $\varepsilon = -V_{ext}(r)$ e a densidade de elétrons, neste caso, fica:

$$\rho(r) = \frac{[-2mV_{ext}(r)]^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (\text{A.2})$$

A expressão A.2 demonstra que a energia potencial de interação elétron-núcleo (V_{ext}) pode ser calculada a partir da densidade de elétrons ($\rho(r)$). Integrando esta equação em relação a variável r , obtém-se o número total de elétrons do sistema. Este é um fator muito importante para o modelo de Thomas-Fermi, pois prova que, assim como uma função de onda, a densidade eletrônica também pode especificar o sistema. Analisando a densidade de carga total, temos que a densidade eletrônica é $-e\rho(r)$ e a densidade de

carga positiva é $e\rho(r)$. Neste sentido, podemos escrever a equação de Poisson para este sistema, como:

$$\nabla^2 V_{ext}(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0}\rho(r). \quad (\text{A.3})$$

Sabendo que a carga do núcleo é parcialmente blindada pelos elétrons que o circundam, $V_{ext}(r)$ pode ser escrito na forma:

$$V_{ext} = \frac{-1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r} f(r), \quad (\text{A.4})$$

onde, $f(r)$ é uma função da posição de qualquer elétron do sistema, localizado a uma distância r do núcleo atômico. Considerando,

$$r = \frac{\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{\frac{1}{3}} x, \quad (\text{A.5})$$

e, ainda, a simetria esférica do problema de modo que o Laplaciano passa a ser escrito como:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right). \quad (\text{A.6})$$

Deste modo, eliminando $\rho(r)$ das equações A.2 e A.3, obtém-se a equação adimensional, conhecida por equação de Thomas-Fermi:

$$x^{\frac{1}{2}} \frac{d^2 f}{dx^2} = f^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{A.7})$$

Levando em conta o termo da energia potencial dado pela equação A.4, no limite em que $r \rightarrow 0$, temos:

$$V_{ext}(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \quad (\text{A.8})$$

que corresponde a interação entre núcleo e elétrons. Do mesmo modo, quando $r \rightarrow \infty$, a carga total, dentro da esfera de raio r deve ser nula, de modo que $V_{ext}(r)$ vai a zero mais rapidamente que $1/r$. Com isso, dada a equação A.4, podemos definir as condições de contorno em que $f(0) = 1$ e $f(\infty) = 0$. Com elas, podemos determinar a energia

potencial pelo método Thomas-Fermi, resolvendo a equação diferencial A.7. Este método pode ser otimizado utilizando-se um método variacional, que busca determinar a densidade eletrônica no estado fundamental de um sistema caracterizado pelo potencial V_{ext} . A energia do sistema, pode ser definida em termos da densidade eletrônica e do potencial externo, como:

$$E_{TF}[\rho, V_{ext}] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int [\rho(\vec{r})]^{\frac{5}{3}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V_H(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{A.9})$$

O primeiro termo do lado direito representa a energia cinética dos elétrons em um modelo de gás homogêneo de elétrons não interagentes na aproximação de densidade local. O que é válido se considerarmos que a expressão para a densidade de energia de um gás homogêneo ($\bar{\varepsilon} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2\rho)^{\frac{2}{3}}$) vale localmente para um sistema não homogêneo. O segundo termo é a energia de Hartree, que representa a energia potencial associada à interação entre os elétrons, aproximada pela repulsão coulombiana clássica, que não contém os efeitos de troca associados ao princípio de exclusão de Pauli. O terceiro termo representa a energia potencial da interação entre os elétrons, cuja distribuição é descrita pela densidade de partícula. Percebe-se que deste modo, a equação A.9 não tem contribuição dos termos de troca e correlação.

O método de Thomas-Fermi obtém a energia a partir da densidade de partícula. Neste caso, $\rho_0(r)$ é a densidade para a qual a energia $E_{TF}[\rho, V_{ext}]$ tem seu valor mais baixo, ou seja, $E_{TF}[\rho_0, V_{ext}]$ é a energia do estado fundamental. Esta densidade, ρ_0 é determinada a partir de um princípio variacional:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \{E_{TF}[\rho, V_{ext}] - \mu \int \rho d\vec{r}\}_{\rho=\rho_0} = 0, \quad (\text{A.10})$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange cuja função é minimizar a integral da densidade de partículas e, assim, garantir a conservação do número de partículas no processo de minimização. Assim, aplicando o princípio da equação A.10 na equação A.9, obtemos a equação de Thomas-Fermi:

$$\frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2}{2m} [\rho_0(\vec{r})]^{\frac{2}{3}} + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (\text{A.11})$$

A equação A.11 descreve $\rho_0(r)$ na forma integral. Ela também pode ser descrita na forma diferencial considerando que $V_H(r)$ é solução para a equação de Poisson. Assim,

considerando a expressão para $\rho_0(r)$:

$$\rho_0(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} [\mu - V_H(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})]^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{A.12})$$

e adicionando ao Laplaciano de V_H , temos:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -\frac{e^2}{3\pi^2\epsilon_0} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} [\mu - V_H(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})]^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{A.13})$$

a partir da qual obtemos a densidade de partícula no estado fundamental.

O método Thomas-Fermi não leva em consideração efeitos quânticos como a interação de troca e correlação. A maior parte de suas fontes de erro encontra-se na descrição da energia cinética, o que prejudica os resultados em termos da energia total do sistema de muitos elétrons. Assim, o método possui muitos pontos fracos, entre eles a descrição simplificada da interação elétron-elétron. Além disso, não descreve ligações entre átomos de modo que não permite o estudo das propriedades de moléculas e sólidos. Contudo, é um método muito importante, pois fornece, mesmo que de maneira simplificada, uma relação biunívoca entre a energia potencial externa e a densidade de partícula do estado fundamental para um sistema com muitos elétrons. Além de ser o precursor da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A.2 Métodos de Hartree e Hartree-Fock

A.2.1 Método de Hartree

Na busca pela solução do problema envolvendo um Hamiltoniano de muitos corpos, Hartree propôs uma solução por aproximação, onde as partículas do sistema são consideradas independentes entre si. Neste caso supõe-se que cada elétron sofre a ação de um potencial efetivo V_{ef} , resultante da ação do potencial de Hartree, dado por:

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (\text{A.14})$$

somado ao potencial externo:

$$V_{ext}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_N \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|}, \quad (\text{A.15})$$

onde, Z_j representa o número atômico e R_j , o vetor de posição do j -ésimo núcleo. Assim, a equação de Schrödinger para o j -ésimo elétron fica:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}). \quad (\text{A.16})$$

A solução para a equação A.16 depende de variáveis interdependentes como densidade de partícula e posições associadas ao potencial de Hartree. A equação para energia é obtida por um princípio variacional no qual a função de base é um produto de N funções de partícula única:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N). \quad (\text{A.17})$$

Consequentemente, uma nova densidade de partícula é calculada:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_N |\phi_j(\vec{r})|^2. \quad (\text{A.18})$$

As equações A.16, A.17 e A.18, representam as equações de Hartree, que caracterizam um conjunto de N equações integro-diferenciais. Como não se pode resolver analiticamente um sistema de equações deste tipo, utiliza-se um método de aproximações sucessivas denominado método autoconsistente.

Os métodos de Hartree e de Thomas-Fermi diferem no que se refere ao tratamento dado à energia cinética. O método de Hartree, porém realiza uma melhor descrição do estado fundamental dos átomos, embora apresente algumas deficiências na definição da energia potencial de Hartree. Primeiramente, o potencial descreve a interação de cada elétron com um campo médio gerado por todos os elétrons, atribuindo um peso a cada função de onda. O que leva à imprecisão, pois não é considerada a interação de um elétron com os demais em uma certa configuração. Ainda, quando considera-se a repulsão Coulombiana entre os elétrons, a interação do elétron com ele mesmo acaba por ser incorporada devido a densidade associada a todos os elétrons, superestimando a repulsão. Isto ocorre porque $V_H(\vec{r})$ ignora os efeitos de troca e correlação ao tratar a função de onda total para o sistema como o produto de funções de partícula única. Em consequência disso, o princípio da exclusão de Pauli não é respeitado.

A.2.2 Método de Hartree-Fock

Apesar de fornecer uma boa aproximação para a solução do problema de muitos elétrons, a função de onda do método de Hartree é incompatível com o princípio da exclusão de Pauli, pois não apresenta antissimetria. A solução para esta questão foi encontrada por Fock [87], que aprimorou o método de Hartree ao considerar uma função de onda antissimétrica, que muda o sinal quando trocadas as coordenadas dos elétrons. Sendo assim, foi proposta a substituição da função de onda (equação A.17) por um determinante de Slater, também descrito por funções de partícula única. Logo, se dois elétrons ocupam o mesmo estado do sistema, a função de onda será a mesma, com posições trocadas, o que implica em uma mudança de sinal. Ao sobrepor-se as funções de onda destes elétrons, as mesmas irão se anular, como consequência direta do princípio de exclusão. Sob este ponto de vista, a equação de Hartree (equação A.16) é reescrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \int \frac{\phi_n^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_n(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}). \quad (\text{A.19})$$

Na equação A.19, as equações de Hartree foram substituídas pelas equações de Hartree-Fock. O primeiro termo da equação representa a energia cinética do sistema, o segundo é o potencial efetivo, a partir do qual é descrito o termo de Hartree ou termo direto, enquanto o terceiro representa o termo de troca, adicionado por Fock. As funções $\phi_n(\vec{r})$ são associadas aos níveis de energia da partícula única ocupados pelo sistema em questão. Assim, as equações de Hartree-Fock propõem um potencial efetivo para cada elétron, o que faz deste um método autoconsistente e que respeita o princípio da exclusão. O termo de Hartree tem a forma $V_H(\vec{r})\phi(\vec{r})$ e o termo de troca, assume a forma $\int V(\vec{r},\vec{r}')\phi(\vec{r}')d\vec{r}'$, ou seja, é um operador integral. Por esta razão, de maneira geral, as equações de Hartree-Fock são difíceis de tratar. Além disso, o método de Hartree-Fock considera a interação dos elétrons com o campo médio produzido pelos demais, mas não trata da interação elétron-elétron. Logo, a descrição da interação repulsiva entre estes corpos é incompleta.

A princípio, a energia de correlação pode ser calculada pela subtração da energia total do sistema eletrônico, pela energia obtida pela aproximação Hartree-Fock. A interação, neste caso é tratada de maneira exata em cálculos de energia total. Ocorre que, a antissimetria da função de onda acarreta na separação espacial de elétrons de mesmo spin, isto reduz a energia do sistema. Esta redução é denominada energia de troca. O fato de levar esta energia em conta, permite ao método uma boa descrição das ligações entre

átomos de um dado sistema, corrigindo a lacuna deixada no método de Hartree. Contudo, aponta certa imprecisão devido a descrição incompleta da interação elétron-elétron (no que diz respeito a correlação eletrônica). Estes efeitos, podem ser ignorados em cálculos que envolvem moléculas pequenas, com poucos elétrons, pois os efeitos de correlação são pequenos se comparados aos efeitos de troca, porém, não apresentam resultados precisos em cálculos que descrevem sólidos.

B APÊNDICE B

B.0.1 Frequências Vibracionais

Tabela B.1 - Frequências correspondentes aos 3N-6 modos vibracionais (cm^{-1}) dos sistemas MT_{13} pertencentes a série $3d$, obtidas com VASP.

$\nu(\text{Sc}_{13})$	$\nu(\text{Ti}_{13})$	$\nu(\text{V}_{13})$	$\nu(\text{Cr}_{13})$	$\nu(\text{Mn}_{13})$	$\nu(\text{Fe}_{13})$	$\nu(\text{Co}_{13})$	$\nu(\text{Ni}_{13})$	$\nu(\text{Cu}_{13})$	$\nu(\text{Zn}_{13})$
257,54	316,67	476,15	314,43	316,10	345,67	339,88	371,09	280,62	86,98
256,90	315,66	464,68	313,18	253,02	298,64	321,84	364,41	280,47	85,21
256,36	286,36	358,98	246,79	243,08	291,26	316,61	363,34	279,92	82,74
202,96	261,93	342,97	198,46	232,11	258,13	286,51	265,09	214,59	82,33
202,49	260,49	314,31	198,13	225,52	258,13	240,48	232,20	188,30	63,01
202,16	257,52	308,48	196,17	221,23	232,48	228,91	230,62	188,18	61,98
201,85	256,20	293,39	187,60	197,07	232,48	214,16	223,25	187,73	60,44
201,68	217,13	280,50	185,31	193,72	224,29	208,47	219,16	187,58	47,92
201,48	216,71	278,71	171,67	186,06	208,92	205,67	218,70	187,36	47,34
183,94	212,31	276,18	171,32	181,31	200,17	183,83	184,57	157,35	47,02
182,96	211,99	271,97	169,69	175,03	184,59	174,77	180,45	157,13	46,61
182,83	196,20	271,48	163,74	172,06	181,09	169,44	176,56	156,66	46,24
181,90	186,59	260,02	163,43	168,06	166,65	168,82	175,52	152,71	31,77
181,31	184,48	259,79	160,45	154,67	163,16	158,52	169,31	152,55	31,52
180,81	173,20	213,76	159,42	150,03	156,11	156,25	168,20	152,36	30,78
180,61	171,55	193,87	157,00	148,93	153,37	155,16	165,03	152,08	29,83
150,56	167,09	191,45	143,72	144,31	148,51	141,99	162,21	129,01	28,70
150,32	165,98	178,30	143,30	136,96	144,15	120,63	158,09	128,82	26,89
150,07	164,90	175,30	133,25	130,75	134,51	113,39	156,51	128,15	26,06
149,56	164,37	168,79	124,96	126,33	132,74	97,77	145,42	120,89	25,19
149,19	160,57	163,64	124,29	118,35	126,75	95,63	141,42	120,78	23,72
148,85	158,89	162,78	120,34	113,97	120,80	86,12	132,58	120,23	22,56
148,38	139,96	138,94	119,60	108,10	106,75	82,71	129,64	119,87	21,37
145,34	138,63	127,41	109,22	105,59	103,67	75,36	118,42	119,68	20,70
144,61	138,25	93,20	105,68	96,44	50,72	67,32	116,37	118,74	18,73
144,29	135,93	91,08	104,89	93,32	41,15	60,11	111,12	118,51	12,27
143,96	117,50	89,02	102,44	74,53	35,74	27,77	98,73	118,23	10,62
143,51	116,08	80,00	101,39	53,62	30,57	19,20	97,14	117,42	8,78
117,53	115,66	78,73	89,31	47,70	26,14	16,59	92,00	87,48	6,41
117,05	113,23	58,26	88,70	37,14	11,23	13,77	82,07	87,46	1,87
116,58	81,12	54,80	81,55	30,08	9,44	4,29	80,72	86,69	4,32
115,88	79,82	10,14	77,82	14,77	12,39	14,07	73,18	86,35	5,11
115,28	21,84	7,57	77,05	48,57	38,17	22,28	21,15	85,66	8,69

Tabela B.2 - Frequências correspondentes aos 3N-6 modos vibracionais (cm^{-1}) dos sistemas MT_{13} pertencentes a série 4d, obtidas com VASP.

$\nu(\text{Y}_{13})$	$\nu(\text{Zr}_{13})$	$\nu(\text{Nb}_{13})$	$\nu(\text{Mo}_{13})$	$\nu(\text{Tc}_{13})$	$\nu(\text{Ru}_{13})$	$\nu(\text{Rh}_{13})$	$\nu(\text{Pd}_{13})$	$\nu(\text{Ag}_{13})$	$\nu(\text{Cd}_{13})$
172,40	256,40	371,15	344,25	279,23	373,59	281,85	247,73	182,75	62,20
171,86	255,97	358,81	343,93	248,08	340,78	268,48	246,76	181,94	60,94
156,79	255,37	290,74	329,95	233,47	337,05	266,75	226,83	179,63	60,20
133,66	192,24	261,97	305,80	231,62	326,87	226,57	183,89	137,50	55,74
130,31	189,74	244,23	292,54	219,26	299,45	177,19	151,01	118,77	41,06
129,16	189,68	239,43	292,51	217,56	270,44	170,38	145,67	118,02	40,60
120,34	178,73	225,42	240,86	215,09	239,62	169,90	144,82	117,54	38,81
119,25	178,69	221,63	237,76	211,55	230,34	162,52	133,98	117,28	31,75
118,07	178,60	216,94	237,59	208,67	223,98	153,82	132,38	116,88	31,21
117,41	170,56	215,32	236,17	176,32	214,71	153,52	117,37	99,42	30,32
111,56	170,12	212,33	201,96	169,04	209,37	134,46	116,58	98,59	29,81
109,08	169,83	209,77	201,80	166,20	202,35	132,82	115,79	97,70	28,99
106,12	159,82	204,64	195,82	165,64	187,82	132,44	102,69	91,61	28,84
103,60	158,09	200,25	195,41	160,34	179,10	130,79	101,32	91,00	28,69
98,17	142,05	171,05	182,80	159,53	157,99	130,20	100,73	89,90	27,51
97,16	141,70	154,21	182,71	135,84	147,77	122,50	99,90	89,44	27,19
96,03	141,52	144,28	174,94	134,84	143,62	119,29	96,97	78,82	25,67
95,21	138,27	135,90	155,73	133,37	119,61	116,71	95,31	78,54	25,06
93,93	138,17	125,01	154,88	126,75	104,03	111,02	93,65	75,67	23,85
91,76	132,77	124,71	133,05	120,32	60,33	110,50	92,82	73,83	23,21
91,33	132,67	117,86	124,97	118,05	53,24	108,30	91,22	73,37	22,62
90,93	132,60	111,10	124,86	107,23	18,69	107,77	90,87	73,00	21,32
79,03	95,94	110,05	120,42	87,77	82,79	102,26	84,03	72,37	20,50
78,53	95,64	93,97	119,23	73,84	116,45	101,86	80,52	71,29	20,14
73,34	89,00	84,03	114,97	72,32	129,41	95,19	74,04	68,62	19,64
72,26	88,85	74,14	114,84	62,51	143,30	94,77	73,34	68,58	18,70
69,64	88,23	73,06	83,44	60,56	194,55	87,68	71,32	67,71	18,16
67,14	80,99	60,05	82,58	55,68	204,22	86,94	65,41	67,05	16,65
66,77	80,51	52,10	55,01	53,96	223,61	68,96	62,61	49,13	14,42
65,26	80,20	51,49	54,42	49,69	287,60	68,59	60,97	48,68	14,32
60,63	76,53	42,20	39,05	46,22	296,48	62,68	60,41	46,86	11,73
55,87	73,30	19,05	37,76	42,79	346,77	38,00	52,52	46,61	9,84
36,44	71,34	12,88	11,13	13,68	370,15	36,55	48,04	45,27	8,23

Tabela B.3 - Frequências correspondentes aos 3N-6 modos vibracionais (cm^{-1}) dos sistemas MT_{13} pertencentes a série $5d$, obtidas com VASP.

$\nu(\text{Lu}_{13})$	$\nu(\text{Hf}_{13})$	$\nu(\text{Ta}_{13})$	$\nu(\text{W}_{13})$	$\nu(\text{Re}_{13})$	$\nu(\text{Os}_{13})$	$\nu(\text{Ir}_{13})$	$\nu(\text{Pt}_{13})$	$\nu(\text{Au}_{13})$	$\nu(\text{Hg}_{13})$
147,60	205,54	264,30	259,07	226,65	273,45	253,54	228,60	163,65	39,18
130,54	183,59	263,06	249,58	212,15	272,79	243,61	225,16	163,36	34,49
123,67	150,52	258,42	234,91	203,87	255,75	229,83	224,90	162,95	33,80
101,55	145,52	189,35	229,21	203,56	227,99	200,97	168,31	127,31	32,11
96,62	135,15	168,97	220,55	178,05	167,86	153,29	129,59	104,38	30,94
95,16	131,95	167,68	213,22	168,76	167,76	144,50	123,74	103,47	30,41
93,63	124,75	164,13	189,04	168,01	167,43	143,09	123,37	103,42	30,09
90,62	121,16	153,72	180,72	162,24	166,75	137,42	113,17	102,19	29,64
89,88	114,75	152,79	178,57	161,40	163,06	134,60	112,82	101,71	28,77
83,48	111,90	149,82	170,32	138,64	152,31	132,87	103,88	82,68	26,46
82,00	107,07	135,53	165,63	130,40	149,16	131,80	103,50	82,26	26,00
80,39	106,31	130,87	165,51	129,43	148,51	122,25	100,99	81,35	25,11
75,93	103,98	128,77	143,66	118,48	140,32	121,20	88,74	78,10	23,30
72,44	100,44	118,25	138,82	115,38	139,60	120,84	88,36	75,74	21,59
70,76	96,74	116,26	132,42	114,94	135,58	120,12	85,17	75,21	20,53
67,49	94,25	114,83	125,74	114,80	135,10	119,69	82,81	74,49	18,04
65,79	93,55	108,55	123,93	113,68	128,04	115,61	82,53	65,10	16,80
61,34	87,24	108,07	121,18	113,28	111,46	112,87	81,94	64,55	15,25
57,89	85,59	107,23	119,92	101,81	108,23	97,76	81,18	63,27	14,83
56,43	81,20	102,09	115,62	63,53	107,61	96,43	80,47	61,98	14,30
54,45	80,21	99,67	109,16	62,18	79,59	93,74	76,61	61,69	12,63
50,02	78,11	94,07	105,78	62,00	78,77	92,98	76,44	60,92	10,87
36,57	75,92	92,64	99,62	56,07	57,85	90,78	73,56	59,89	7,86
25,81	69,29	89,18	94,77	53,86	56,91	79,53	73,30	58,57	4,72
22,96	68,68	87,55	91,34	47,99	52,19	75,15	72,40	55,65	3,25
20,10	61,41	79,13	89,76	6,26	50,00	73,74	71,76	54,52	3,54
12,10	56,92	72,41	81,85	4,21	49,53	72,92	67,53	49,71	8,37
5,74	47,40	72,07	80,21	2,03	48,58	71,52	65,09	48,50	9,76
4,46	40,56	71,31	41,54	1,77	44,75	61,00	64,68	43,61	11,96
14,14	3,36	70,64	34,91	3,11	30,84	59,76	59,18	40,68	16,02
20,25	1,05	69,59	20,75	5,11	28,52	56,43	57,20	36,90	17,17
37,63	0,76	58,57	7,28	35,49	21,20	50,72	54,62	34,14	18,09
52,07	5,16	44,22	6,26	40,38	16,22	50,28	53,77	32,86	19,68

C APÊNDICE C

C.1 Número de Coordenação Efetivo e Comprimento de Ligação Médio

Para análises estruturais, foram utilizados os conceitos de número de coordenação efetivo (ECN - *Effective Coordination Number*) e comprimento de ligação médio (d_{av} - *Average Bond Length*). O d_{av} , como o nome sugere, é a média dos comprimentos de todas as ligações de uma estrutura. O ECN, por sua vez, deriva do número de coordenação (CN - *Coordination Number*) que considera o número de ligantes ao redor de um átomo central. Deste modo, o CN atribui um mesmo peso para todos os comprimentos de ligações baseados em um comprimento de corte [147]. O ECN considera um átomo central i cercado por outros átomos à distâncias diferentes. Assim, atribui-se um peso diferente para cada comprimento de ligação, usando uma função peso. Por exemplo, comprimentos de ligação menores que o d_{av} contribuem com um peso menor que a unidade, caso contrário, o peso da contribuição será maior que a unidade. Logo, o ECN não necessita de um comprimento de corte [147, 148]. Em alguns casos o ECN e o CN têm o mesmo valor como, por exemplo, em estruturas icosaédricas, que são altamente simétricas, cujo valor é 6,46 [3]. Porém em casos em que um átomo é rodeado por átomos a diferentes distâncias, a diferença entre os valores de CN e ECN pode variar de acordo com o raio de corte determinado para o CN. Portanto, o cálculo de ECN é mais flexível e, ao mesmo tempo, preciso para a identificação de tendências estruturais em clusters.

Para cada átomo i de dada estrutura, emprega-se uma função exponencial para obter o ECN:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (C.1)$$

onde, d_{ij} é a distância entre o átomo i e o átomo j , enquanto o d_{av} é definido como:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (C.2)$$

O d_{av}^i é calculado de forma autoconsistente, onde seu valor inicial é o menor valor da distância d_{ij} . O valor final é obtido após algumas interações e depois, usado para o cálculo do ECN. Para a configuração icosaédrica não distorcida, bem como para sistemas cristalinos com redes simples, a potência seis e a forma exponencial do d_{av}^i são usados para

se obter ECNs iguais ao CN padrão. O valor médio de ECN e d_{av} para uma configuração particular são obtidos por:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i, \quad (C.3)$$

e:

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (C.4)$$

onde N é o número total de átomos no cluster.

Deste modo, o ECN está fortemente ligado a configuração da estrutura. A estrutura icosaédrica, discutida neste trabalho, possui um átomo central e doze átomos equidistantes, logo os valores de ECN e CN igualam-se em um valor próximo a 6,46. Variações significativas destes valores indicam distorções na estrutura do cluster.

D APÊNDICE D

D.1 Fragmentos de Nanotubos de Carbono

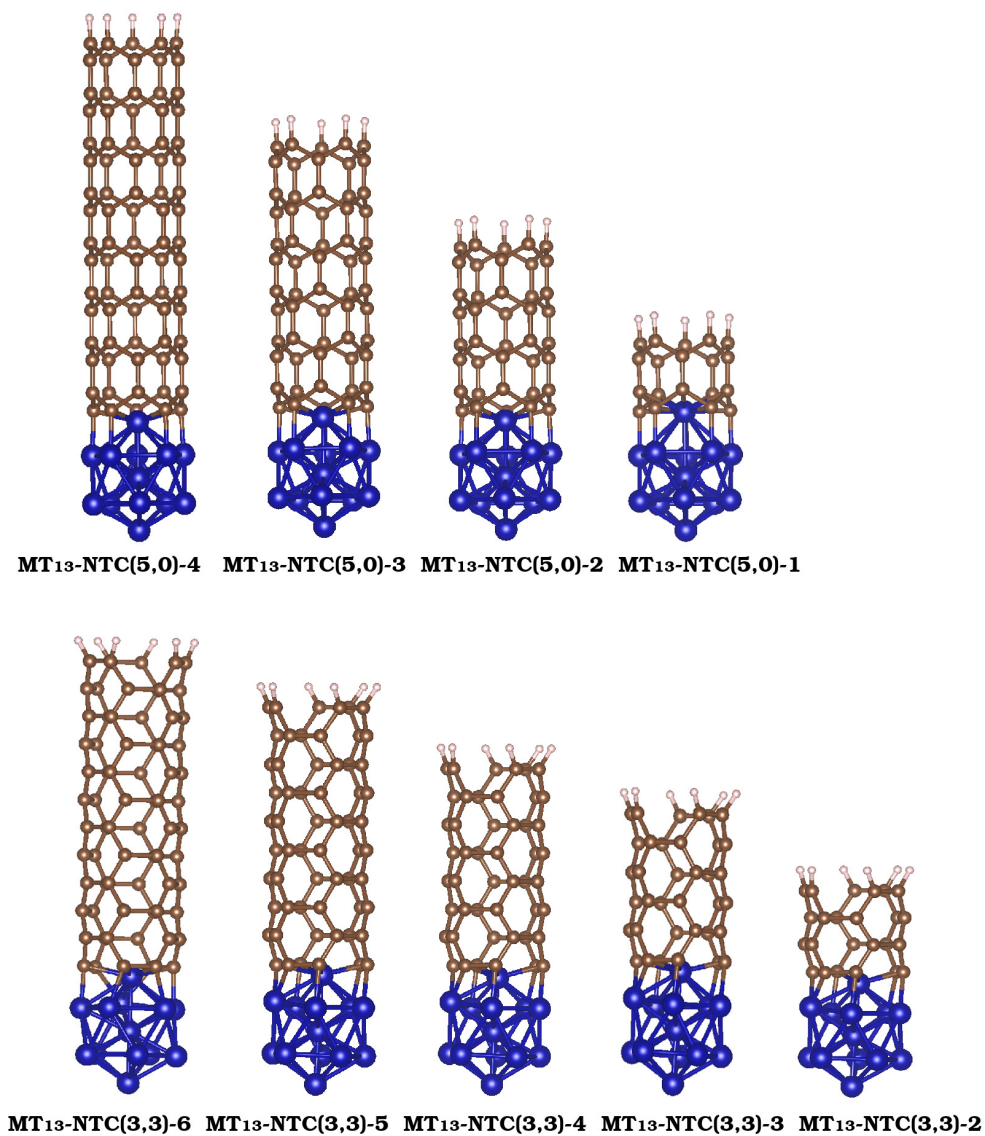


Figura D.1 - Fragmentos de nanotubos de quiralidade *armchair* e *zigzag*, saturados com hidrogênio, contendo diferentes tamanhos de células unitárias e conectados a clusters de metais de transição (MT). A nomenclatura $MT_{13}\text{-NTC}(x,y)\text{-}n$, indica o metal de transição (MT) que compõe o sistema de 13 átomos associado ao NTC de quiralidade (x,y) , com número de células unitárias n , que varia de 1 a 4 para sistemas *zigzag* e de 2 a 6 para sistemas *armchair*.

Antes de calcular as estruturas finais para os sistemas $MT_{13}\text{-NTC}$ foram necessários testes em busca do fragmento de nanotubo que seria combinado ao cluster. Em análises

como esta, duas condições precisam ser consideradas: (i) a estabilidade do sistema e (ii) a quantidade de átomos do tubo. A condição (i) refere-se ao estado fundamental do sistema, obtê-lo permite maior confiabilidade, em relação a qual nanotubo resulta em menor energia, para os cálculos do conjunto completo. A condição (ii), por sua vez, associa-se ao custo computacional. Além de estável é importante que o sistema possua melhor convergência e demande menos tempo de cálculo. Ainda, a equivalência na quantidade de átomos entre os sistemas *armchair* e *zigzag* é relevante em uma análise comparativa entre as duas quiralidades.

Para os testes com os fragmentos foram selecionados quatro dos metais de transição mais reportados pela literatura como bons catalisadores: Fe, Co, Cu e Ni [47, 79, 82]. Com cada um destes metais, foram construídas estruturas icosaédricas de treze átomos, as quais associaram-se fragmentos de nanotubos de carbono de diferentes tamanhos, como apresenta a Figura D.1. Para os nanotubos *armchair*, os cálculos realizados correspondem a nanotubos com quantidades de células unitárias variando de 2 a 6 células. Da mesma forma, os cálculos com nanotubos *zigzag* correspondem as quantidades de 1 a 4 células unitárias. O número de células unitárias difere entre as duas quiralidades, uma vez que a quantidade de átomos aproxima-se entre as duas estruturas. Para melhor comparação entre as estruturas *armchair* e *zigzag* é necessário que a quantidade de átomos em cada sistema seja próximo. Por exemplo a célula unitária do nanotubo *armchair* contém doze átomos enquanto a célula *zigzag* contém vinte. Sendo assim, torna-se mais vantajoso que o menor tamanho de nanotubo *armchair* contenha duas células unitárias, somando vinte e quatro átomos, de modo que possa ser comparado com o menor tamanho de nanotubo *zigzag*, com vinte átomos. Ainda, é importante destacar que o NTC (3,3) com apenas uma célula unitária não possui estabilidade sobre o nanocluster, visto que não preserva a forma cilíndrica de tubo após a otimização. Analisou-se, desta forma, o comportamento da energia de adesão destes sistemas. A estabilidade da estrutura está relacionada a baixos valores de energia de adesão (valores negativos). O objetivo desta análise consiste na busca por sistemas com energia ideal, ou seja, buscamos por sistemas MT_{13} -NTC estáveis a ponto de possibilitar o crescimento do nanotubo sobre o nanocluster, mas que ao mesmo tempo permitam a dissociação da estrutura de tubo do nanocluster após o processo de crescimento. Os valores de energia de adesão para os sistemas estão expostos no gráfico da Figura D.2.

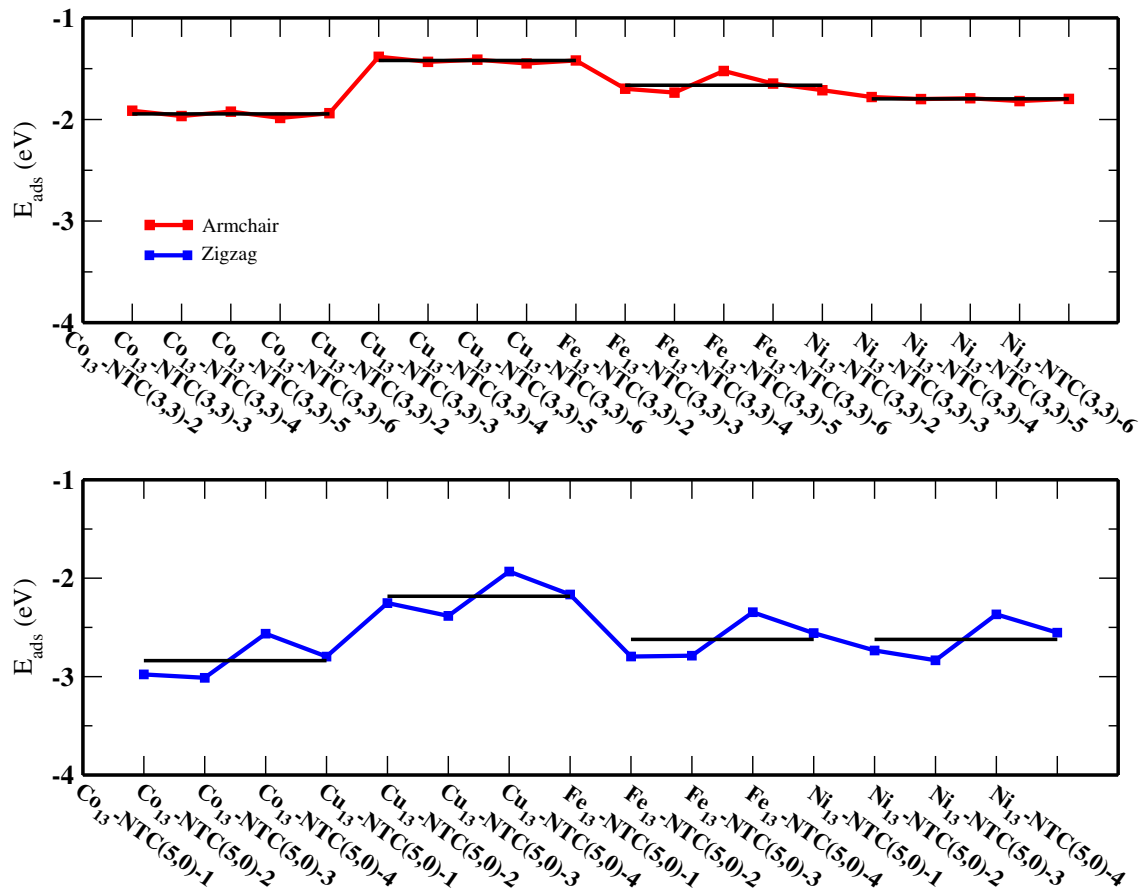


Figura D.2 - Gráfico com valores de energia de adesão para os sistemas com diferentes fragmentos de nanotubos para os nanoclusters Co_{13} , Cu_{13} , Fe_{13} e Ni_{13} com NTCs *armchair* (3,3) de tamanho variando entre 2 e 6 células unitárias e NTCs *zigzag* (5,0) com tamanho variando entre 1 e 4 células unitárias. Nos gráficos indica-se um ajuste linear (em linhas pretas) de energia de adesão para cada MT.

Verifica-se, para os casos estudados, a baixa variação da energia de adesão em relação a cada sistema de mesmo elemento. Para os sistemas *zigzag*, ocorre um aumento muito sutil da energia de adesão conforme aumenta-se o número de células unitárias de cada sistema. A literatura reporta testes realizados com uma célula unitária de nanotubo *zigzag*, nos quais a energia de adesão ideal manteve-se a uma faixa de 2,5 eV a 3,0 eV [48]. Em nosso trabalho, no entanto, apresentamos cálculos para os sistemas *armchair*, os quais mostraram-se menos estáveis, de maneira geral, em relação aos sistemas *zigzag*. É importante destacar que, diferente dos sistemas *zigzag*, os sistemas de quiralidade *armchair* possuem, de modo geral, um átomo a mais na circunferência do tubo que leva a uma ligação compartilhada entre dois átomos do nanocluster de MT. Tal ligação ocorre em função das simetrias do nanotubo *armchair* e do nanocluster icosaédrico. Este é um possível fator para os valores mais altos de energia de adesão e, também, para algumas distorções estruturais

na região do sistema que liga o nanocluster ao nanotubo. Este comportamento relativo aos sistemas *armchair* faz com que seus valores de energia encontrem-se um pouco abaixo da faixa de valores reportada pela literatura, diferentemente dos sistemas *zigzag*.

Deste modo, analisando separadamente os sistemas *zigzag* e *armchair*, em função da condição (i), observa-se, nos dois casos a pequena variação da energia de adesão em sistemas compostos pelo mesmo metal. Este comportamento é mais acentuado nos nanotubos *armchair*, conforme mostra o gráfico da Figura D.2, no entanto a variação em relação aos sistemas *zigzag* mantém-se abaixo de 0,5 eV. Sendo assim, verifica-se que a escolha da quantidade de células unitárias ideal para a realização dos cálculos não depende unicamente da energia de adesão, haja visto que todos os sistemas testados mostraram-se estáveis e com valores de E_{ad} aproximadamente constante. Logo, segundo a condição (i), todos os tamanhos de fragmentos apresentam condições favoráveis aos testes. Analizando a condição (ii) foram considerados os números de átomos contidos em cada estrutura. Buscamos por células, cuja quantidade de átomos coincida para as duas quiralidades. Assim, selecionamos três células unitárias para os cálculos com nanotubos *zigzag* (MT₁₃-NTC(5,0)-3) e cinco células para os nanotubos *armchair* (MT₁₃-NTC(3,3)-5). O fato de os dois sistemas apresentarem o mesmo número de átomos de carbono (60 átomos) permite uma análise das propriedades de cada estrutura completa e a comparação das mesmas.

D.2 Testes de Momento Magnético Total

O comportamento do momento magnético total foi, inicialmente, analisado para alguns dos sistemas submetidos aos testes de nucleação. Logo, as variações de momento magnético da estrutura, após a adesão do nanotubo sobre o nanocluster, são esperadas. No entanto, não é comum que sistemas compostos pelo mesmo metal apresentem variações de momento magnético entre si, visto que a mesma quantidade de ligações entre metal e carbono ocorrem independente do comprimento do nanotubo. A Figura D.2 apresenta o gráfico do comportamento do momento magnético para os sistemas *armchair* e *zigzag*. Observa-se que os valores de momento magnético são iguais para os mesmos elementos dos nanotubos *zigzag*. No entanto, os resultados dos testes para os nanotubos *armchair* apresentaram diferenças entre estes valores para todos os elementos, com exceção das estruturas compostas por Cu.

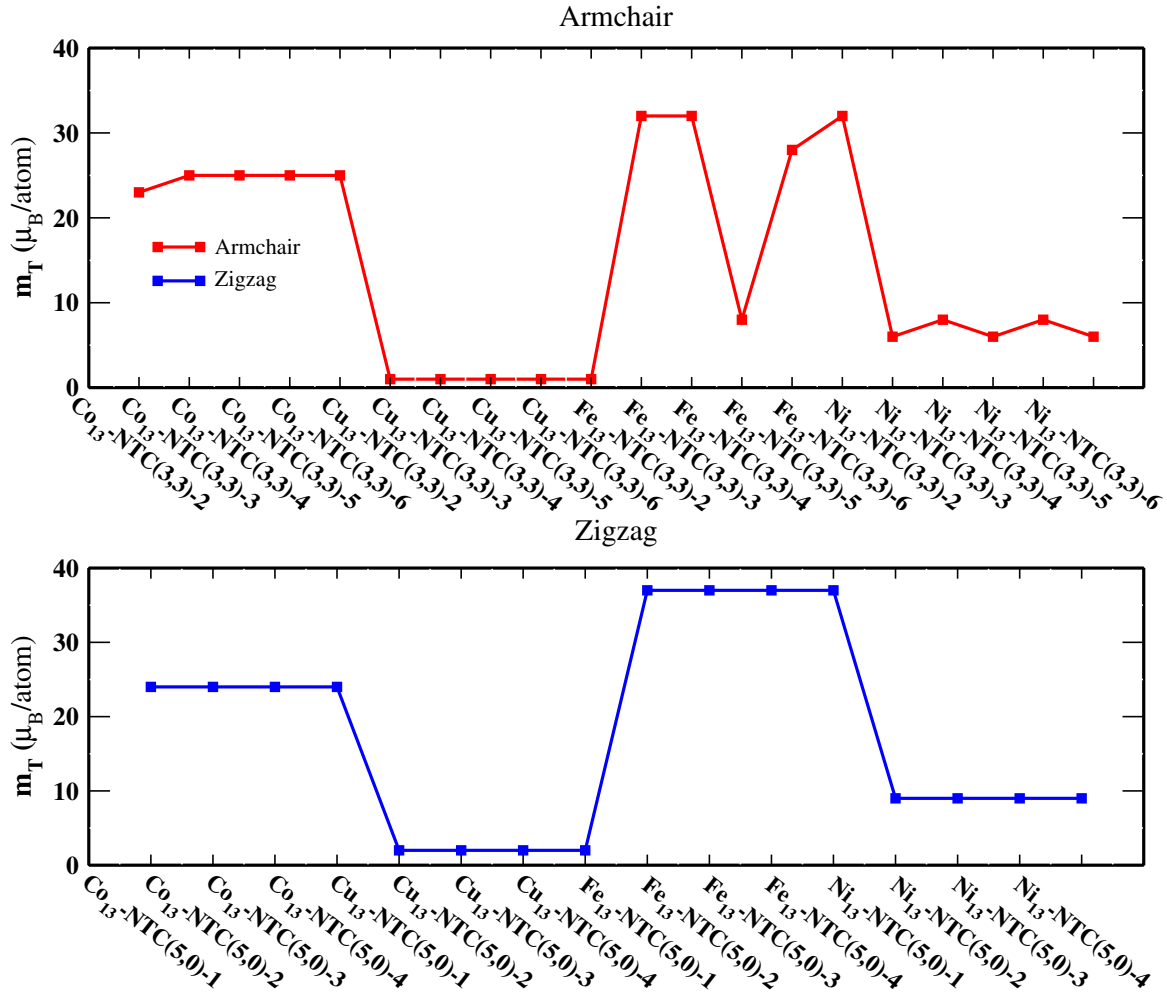


Figura D.3 - Gráficos de momento magnético total para nanotubos *armchair* e *zigzag* associados a nanoclusters de Co, Cu, Fe e Ni. A nomenclatura $\text{MT}_{13}\text{-NTC}(x,y)\text{-}n$, indica o metal de transição (MT) que compõe o sistema de 13 átomos associado ao NTC de quiralidade (x,y) , com número de células unitárias n , que varia de 1 a 4 para sistemas *zigzag* e de 2 a 6 para sistemas *armchair*.

Estes resultados derivam da quantidade de mínimos locais associados aos estados acessíveis de energia dos sistemas. Por exemplo, estruturas de diferentes configurações que possuem o mesmo número de átomos tendem a ter um determinado valor associado a superfície de energia potencial. Contudo a deformação estrutural de um aglomerado atômico, sem que haja o rompimento das ligações entre os átomos, torna esta superfície mais complexa, se consideradas configurações magnéticas com diversos valores possíveis de momento magnético total. Os cálculos destas estruturas foram executados sem a consideração de vínculos, permitindo o relaxamento estrutural e eletrônico das estruturas. Consequentemente, nenhum vínculo para configuração magnética foi imposto. Logo, a obtenção de isômeros magnéticos (sistemas de mesma composição e momentos magnéticos diferentes) é esperada. Deste modo, foram necessários testes de momento magnético, bus-

cando os valores que correspondessem aos estados de mais baixa energia. Portanto, as estruturas submetidas aos testes foram reotimizadas com os valores de momento magnético fixos. Os valores apresentados na Tabela D.1 apontam o momento magnético para cada sistema e suas energias relativas totais correspondentes.

Tabela D.1 - Momento magnético total relacionado aos valores de energia relativa total correspondentes de cada sistema *armchair* de Co, Ni e Fe com diferentes células unitárias. A nomenclatura MT_{13} -NTC(x,y)- n , indica o metal de transição (MT) que compõe o sistema de 13 átomos associado ao NTC de quiralidade (x,y), com número de células unitárias n , que varia de 2 a 6.

Estrutura	Energia Relativa Total		
	$25 \mu_B$	$23 \mu_B$	
Co ₁₃ -NTC(3,3)-2	0,000 eV	0,213 eV	
Co ₁₃ -NTC(3,3)-3	0,000 eV	0,313 eV	
Co ₁₃ -NTC(3,3)-4	0,000 eV	0,160 eV	
Co ₁₃ -NTC(3,3)-5	0,000 eV	0,234 eV	
Co ₁₃ -NTC(3,3)-6	0,000 eV	0,070 eV	
	$8 \mu_B$	$6 \mu_B$	
Ni ₁₃ -NTC(3,3)-2	0,000 eV	0,058 eV	
Ni ₁₃ -NTC(3,3)-3	0,000 eV	0,010 eV	
Ni ₁₃ -NTC(3,3)-4	0,005 eV	0,000 eV	
Ni ₁₃ -NTC(3,3)-5	0,044 eV	0,000 eV	
Ni ₁₃ -NTC(3,3)-6	0,124 eV	0,000 eV	
	$32 \mu_B$	$28 \mu_B$	$8 \mu_B$
Fe ₁₃ -NTC(3,3)-2	0,157 eV	0,000 eV	4,569 eV
Fe ₁₃ -NTC(3,3)-3	0,000 eV	0,678 eV	6,310 eV
Fe ₁₃ -NTC(3,3)-4	0,000 eV	0,780 eV	4,437 eV
Fe ₁₃ -NTC(3,3)-5	0,000 eV	0,639 eV	7,512 eV
Fe ₁₃ -NTC(3,3)-6	0,000 eV	0,784 eV	2,714 eV

As energias relativas totais foram calculadas subtraindo-se da energia total, correspondente a estrutura mais estável, para certo valor de momento magnético fixo, da energia total das demais estruturas. Assim, os valores de momento magnético total associados aos estados de menor energia foram considerados como os valores corretos para seus respectivos sistemas. A Figura D.4 apresenta o gráfico de momento magnético com seus sistemas corrigidos. O sistema de Co, por exemplo, teve seu valor corrigido para $25 \mu_B$.

Da mesma forma os momentos magnéticos dos sistemas de Cu, Fe e Ni foram corrigidos para $1 \mu_B$, $32\mu_B$ e $6 \mu_B$, respectivamente.

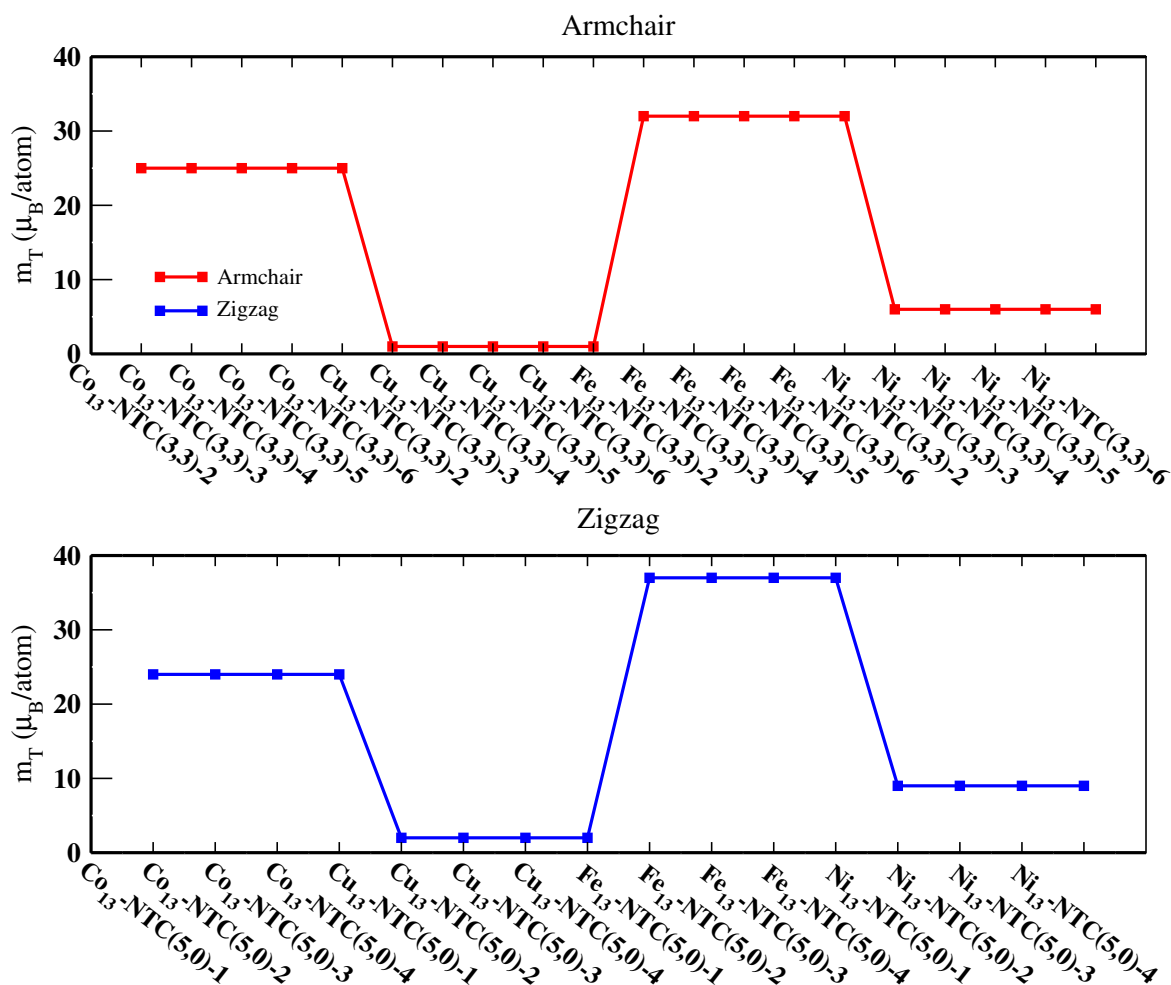


Figura D.4 - Momento magnético total relacionado aos valores de energia correspondentes para seus sistemas corrigidos. A nomenclatura $MT_{13}\text{-NTC}(x,y)\text{-}n$, indica o metal de transição (MT) que compõe o sistema de 13 átomos associado ao NTC de quiralidade (x,y) , com número de células unitárias n , que varia de 2 a 6.

Após as correções de momento magnético, comparamos as variações destes valores em relação aos clusters na fase gasosa. Observa-se que em todos os casos, a associação do nanotubo resultou na variação do momento magnético, como era esperado. Para os sistemas *armchair*, apenas a estrutura associada ao cluster de Cobalto (Co) apresentou um aumento. Este, varia de $21\mu_B$ para $25\mu_B$. As demais estruturas (associadas a clusters de Fe, Ni e Cu) tiveram o momento magnético reduzido, sendo a menor variação verificada para o sistema associado ao nanocluster de Ni ($8\mu_B$ para $6\mu_B$). Os sistemas *zigzag*, por

sua vez, apresentaram aumento do momento magnético para estruturas associadas aos nanoclusters de Co ($21\mu_B$ para $24\mu_B$) e Ni ($8\mu_B$ para $9\mu_B$). Dentre todos os sistemas, a estrutura *zigzag*, associada ao cluster de Ni, foi a que apresentou menor variação de momento magnético para os três tamanhos de célula unitária analisados.

E APÊNDICE E

E.1 Interação entre Nanotubos de Carbono e Nanoclusters MT_{13} na Configuração de Menor Energia

Sabe-se que para algumas estruturas de nanoclusters, a ocorrência de determinados números de átomos é mais frequente em relação as outras. Isto indica que nestas configurações os sistemas apresentam alta estabilidade. A estas quantidades de átomos, damos o nome de “números mágicos” [37]. Em sistemas metálicos, é alta a incidência de estruturas compostas por treze átomos (MT_{13}). Além de estável, os nanoclusters de MT_{13} apresentam interessantes propriedades magnéticas e catalíticas, em função do seu tamanho [39–42].

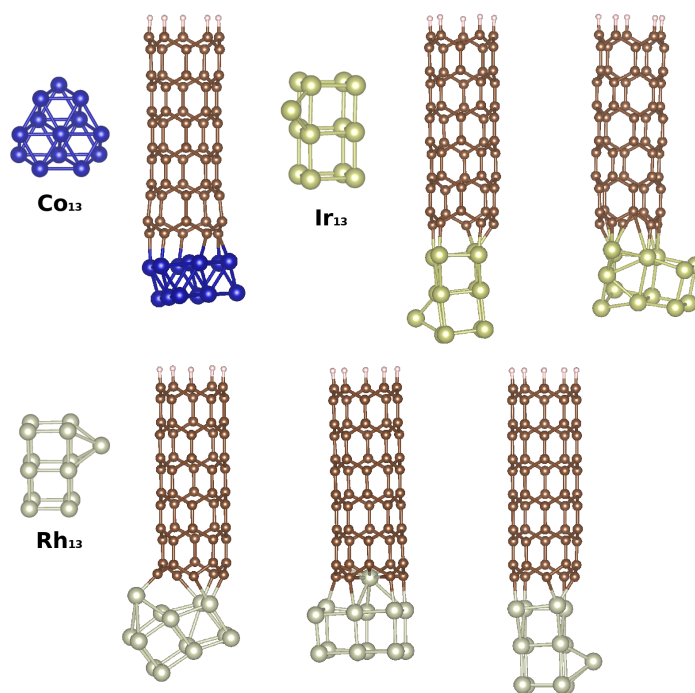


Figura E.1 - Alguns exemplos de estruturas de MT_{13} de mais baixa energia usadas no lugar do ICO, atuando como sementes de nucleação em NTCs.

Em um estudo teórico desenvolvido em 2010, Piotrowski et al. apontam configurações de menor energia para nanoclusters de 13 átomos, compostos pelos 30 metais de transição das séries $3d$, $4d$ e $5d$ da tabela periódica [3]. Sendo assim, aqui, em nosso trabalho, foram realizados testes de nucleação, no intuito de confirmar a escolha da configuração icosaédrica (ICO) como ideal para a adesão do NTCs. A Figura E.1 exemplifica

algumas estruturas de teste construídas a partir da adsorção de NTCs de quiralidade *zigzag* sobre as configurações de menor energia dos nanoclusters de Co, Ir e Rh. A escolha do nanotubo, foi feita com base na alta estabilidade apresentada pelos nanotubos *zigzag*, nos testes de escolha de fragmentos, reportados no Apêndice D. O gráfico da Figura E.2 apresenta a energia relativa entre os sistemas NTC+nanocluster, envolvendo a configuração de nanocluster de menor energia e a configuração ICO.

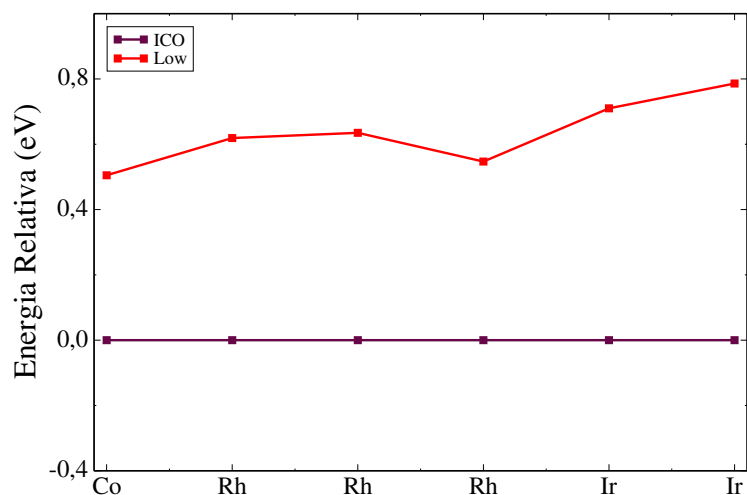


Figura E.2 - Gráfico da energia relativa entre sistemas NTC+nanocluster, constituídos por nanoclusters MT_{13} na sua configuração de mais baixa energia (Low) e na configuração icosaédrica (ICO).

Observa-se a maior estabilidade para os sistemas NTC+nanocluster compostos por nanoclusters ICO. Este comportamento deve-se a alta simetria desta configuração. Neste caso, a combinação dos diâmetros das estruturas de nanocluster e dos fragmentos de nanotubo, permite a adesão das duas partes, sem deformações na região onde ocorrem as interações metal-carbono. Além disso, para alguns sistemas, a configuração ICO não é a mais estável. Por esta razão, a interação com o NTC ajuda a estabilizar o mesmo. Logo, a configuração ICO é a ideal para estudos envolvendo a adesão de NTCs.

F APÊNDICE F

F.1 Coeficientes de Regressão Linear

As equações F.1, F.2, F.3, F.4, F.5 e F.6, disponibilizadas neste apêndice, correspondem a regressão linear apresentada na Figura 3.14 da seção de resultados, que relaciona a energia de adesão ao centro de gravidade da banda d para as configurações de quiralidade *armchair* e *zigzag*, respectivamente. As variáveis y e x representam, respectivamente, os valores de energia de adesão e do centro de gravidade da banda d .

Para os sistemas $3d$:

- *Armchair*:

$$y = -2,3231 - (0,18311)x , \quad (\text{F.1})$$

onde o valor -2,3231 é a constante de regressão, o valor -0,18311 é o coeficiente de regressão. O coeficiente de correlação é -0,71889.

- *Zigzag*:

$$y = -2,8253 - (0,22654)x , \quad (\text{F.2})$$

onde o valor -2,8253 é a constante de regressão, o valor -0,22654 é o coeficiente de regressão. O coeficiente de correlação é -0,72854.

Para os sistemas $4d$:

- *Armchair*:

$$y = -2,5104 - (0,25748)x , \quad (\text{F.3})$$

onde o valor -2,5104 é a constante de regressão, o valor -0,25748 é o coeficiente de regressão. O coeficiente de correlação é -0,83333.

- *Zigzag*:

$$y = -3,0913 - (0,30573)x , \quad (\text{F.4})$$

onde o valor -3,0913 é a constante de regressão, o valor -0,30573 é o coeficiente de regressão. O coeficiente de correlação é -0,85111.

Para os sistemas $5d$:

- *Armchair*:

$$y = -3,4059 - (0,56161)x , \quad (\text{F.5})$$

onde o valor -3,4059 é a constante de regressão, o valor -0,56161 é o coeficiente de regressão. O coeficiente de correlação é -0,75884.

- *Zigzag*:

$$y = -3,4651 - (0,46446)x , \quad (\text{F.6})$$

onde o valor -3,4651 é a constante de regressão, o valor -0,46446 é o coeficiente de regressão. O coeficiente de correlação é -0,795399.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FOSTER, D.; FERRANDO, R.; PALMER, R. Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters. **Nat. Commun.**, v. 9, n. 1, p. 1–6, 2018. 13, 19
- [2] JONGH, L. D. Metal-cluster compounds: Model systems for nanosized metal particles. **Appl. Organomet. Chem.**, Wiley Online Library, v. 12, n. 6, p. 393–399, 1998. 13, 20
- [3] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. D. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, n. 15, p. 155446, 2010. 13, 21, 51, 63, 64, 65, 66, 72, 79, 83, 107, 117
- [4] BEAUX, M. F.; MCILROY, D. N.; GUSTIN, K. E. Utilization of solid nanomaterials for drug delivery. **Expert Opin. Drug Del.**, v. 5, n. 7, p. 725–735, 2008. 13, 22
- [5] CHENG, H.; LI, F.; SU, G.; PAN, H.; HE, L.; SUN, X.; DRESSELHAUS, M. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. **Appl. Phys. Lett.**, v. 72, n. 25. 13, 22
- [6] GHOSH, S. **Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes**. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering, India Institute of Thecnology Kharagpur. 13, 24
- [7] CARVALHO, A. C. M. **Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Boro**. Tese (Doutorado) — Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas. 13, 24
- [8] ZAYTSEVA, O.; NEUMANN, G. Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. **Chem. and Biol.**, v. 3, n. 1, p. 17, 2016. 13, 25, 26
- [9] CHIU, C.-C.; YOSHIMURA, M.; UEDA, K.; KAMIZONO, Y.; SHINOHARA, H.; OHIRA, Y.; TANJI, T. Regrowth of carbon nanotubes array on al layer coated substrate. **J. of Nanomater.**, Hindawi, v. 2010, 2010. 13, 26, 27
- [10] PETTERSSON, L. G. M.; NILSSON, A. A molecular perspective on the d-band model: synergy between experiment and theory. **Top. Catal.**, v. 57, n. 1-4, p. 2–13, 2014. 14, 87

- [11] PERAÇA, C. S.; NAGURNIAK, G. R.; ORENHA, R. P.; PARREIRA, R. L.; PIOTROWSKI, M. J. A theoretical indicator of transition-metal nanoclusters applied in the carbon nanotube nucleation process: a dft study. **Dalton Trans.**, v. 49, n. 2, p. 492–503, 2020. 14, 63, 89
- [12] CHEN, Y.; FAN, Z.; ZHANG, Z.; NIU, W.; LI, C.; YANG, N.; CHEN, B.; ZHANG, H. Two-dimensional metal nanomaterials: synthesis, properties, and applications. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 118, n. 13, p. 6409–6455, 2018. 19
- [13] PELAZ, B.; ALEXIOU, C.; ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; ALVES, F.; ANDREWS, A. M.; ASHRAF, S.; BALOGH, L. P.; BALLERINI, L.; BESTETTI, A.; BRENDDEL, C. et al. **Diverse applications of nanomedicine**. [S.l.]: ACS Publications, 2017. 19
- [14] WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005. 19
- [15] TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. [S.l.]: Oficina de textos, 2009. 19
- [16] CASTLEMAN, A. W. J.; JENA, P. Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials sci., and biology. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 103, p. 10554–10559, 2006. 19
- [17] FERNANDO, A.; WEERAWARDENE, K. D. M.; KARIMOVA, N. V.; AIKENS, C. M. Quantum mechanical studies of large metal, metal oxide, and metal chalcogenide nanoparticles and clusters. **Chem. Rev.**, v. 115, n. 12, p. 6112–6216, 2015. 19
- [18] SCHMID, G. The relevance of shape and size of Au₅₅ clusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 9, p. 1909–1930, 2008. 19
- [19] IRLE, S.; OHTA, Y.; OKAMOTO, Y.; PAGE, J.; Y, W.; MOROKUMA, K. Milestones in molecular dynamics simulations of single-walled carbon nanotube formation: A brief critical review. **Nano Res.**, v. 2, p. 755–767, 2009. 19, 25, 26
- [20] KONG, J.; CASSELL, A. M.; DAI, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier, v. 292, n. 4-6, p. 567–574, 1998. 19
- [21] CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. F. D. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for n= 2–15): a density functional theory investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. 19

- [22] BALETTO, F. Structural properties of sub-nanometer metallic clusters. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 31, n. 11, p. 113001, 2019. 19
- [23] ZIBORDI-BESSE, L.; SEMINOVSKI, Y.; ROSALINO, I.; GUEDES-SOBRINHO, D.; SILVA, J. L. D. Physical and chemical properties of unsupported $(\text{MO}_2)_n$ clusters for $M = \text{Ti, Zr, or Ce}$ and $n = 1-15$: a density functional theory study combined with the tree-growth scheme and euclidean similarity distance algorithm. **The J. Phys. Chem.**, v. 122, n. 48, p. 27702–27712, 2018. 19
- [24] OZEROV, I.; BULGAKOV, A.; NELSON, D.; CASTELL, R.; MARINE, W. Production of gas phase zinc oxide nanoclusters by pulsed laser ablation. **Appl. Surf. Sci.**, v. 247, n. 1, p. 1–7, 2005. 19
- [25] SOUDA, R. Electron-stimulated desorption of cations from dielectric matters: NaCl and H_2O nanoclusters adsorbed on a solid Ar substrate. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 245419, 2002. 19
- [26] SHLUGER, A. L.; ROHL, A. L.; GAY, D. H. Theoretical study of nanoclusters at ionic surfaces: Properties of $(\text{NaCl})_n$ clusters ($n = 1-48$) at the (100) MgO surface. **J. Vac. Sci. Technol.**, v. 13, n. 3, p. 1190–1197, 1995. 19
- [27] BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Rev. of Mod. Phys.**, v. 77, p. 371–423, 2005. 20
- [28] ZHANG, S.-S.; FENG, L.; SENANAYAKE, R. D.; AIKENS, C. M.; WANG, X.-P.; ZHAO, Q.-Q.; TUNG, C.-H.; SUN, D. Diphosphine-protected ultrasmall gold nanoclusters: opened icosahedral Au_{13} and heart-shaped Au_8 clusters. **Chem. Sci.**, v. 9, n. 5, p. 1251–1258, 2018. 20
- [29] BATISTA, K. E.; SILVA, J. L. D.; PIOTROWSKI, M. J. Adsorption of CO , NO , and H_2 on the $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$ nanoclusters: A density functional theory investigation within the van der Waals D3 corrections. **The J. Phys. Chem.**, v. 123, n. 12, p. 7431–7439, 2019. 20
- [30] SHANG, L.; BRANDHOLT, S.; STOCKMAR, F.; TROUILLET, V.; BRUNS, M.; NIENHAUS, G. U. Effect of protein adsorption on the fluorescence of ultrasmall gold nanoclusters. **Small**, v. 8, n. 5, p. 661–665, 2012. 20
- [31] SAHA, K.; AGASTI, S. S.; KIM, C.; LI, X.; ROTELLO, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. **Chem. Rev.**, v. 112, n. 5, p. 2739–2779, 2012. 20
- [32] CULLY, M. Drug delivery: nanoparticles improve profile of molecularly targeted cancer drug. **Nat. Rev. Drug Discov.**, v. 15, n. 4, p. 231, 2016. 20

- [33] LIU, L.; CORMA, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 118, n. 10, p. 4981–5079, 2018. 20
- [34] SCHADT, M. J.; CHEUNG, W.; LUO, J.; ZHONG, C.-J. Molecularly tuned size selectivity in thermal processing of gold nanoparticles. **Chem. Mater.**, v. 18, n. 22, p. 5147–5149, 2006. 20
- [35] ZOVAL, J.; LEE, J.; GORER, S.; PENNER, R. Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces. **J. Phys. Chem.**, v. 102, n. 7, p. 1166–1175, 1998. 20
- [36] WANG, J. Structural, electronic, and magnetic properties of Sc_n ($n = 2 - 18$) clusters from density functional calculations. **Phys. Rev. B**, v. 75, n. 15, p. 155422, 2007. 20
- [37] MACKAY, A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. **Acta Crystallogr.**, v. 15, n. 9, p. 916–918, 1962. 20, 63, 117
- [38] HEER, D.; A, W. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. **Rev. of Mod. Phys.**, v. 65, n. 3, p. 611, 1993. 21
- [39] YUAN, H.; CHEN, H.; AHMED, A.; ZHANG, J. Density-functional study of Sc_n ($n = 2 - 16$) clusters: Lowest-energy structures, electronic structure, and magnetism. **Phys. Rev. B**, v. 74, n. 14, p. 144434, 2006. 21, 117
- [40] YUAN, H.; CHEN, H.; KUANG, A.; AHMED, A.; XIONG, Z. Density-functional calculations of the structure and electronic and magnetic properties of small yttrium clusters Y_n ($n = 2 - 17$). **Phys. Rev. B**, v. 75, n. 17, p. 174412, 2007. 21, 117
- [41] YUAN, H.; CHEN, H.; KUANG, A.; WU, B. Geometrical structure and spin order of Gd_{13} cluster. **J. Chem. Phys.**, v. 135, n. 11, p. 114512, 2011. 21, 117
- [42] GUTSEV, G.; MOCHENA, M.; JR, C. W. B.; ZHENG, W.-J.; THOMAS, O.; BOWEN, K. H. Electronic and geometrical structure of Mn_{13} anions, cations, and neutrals. **J. Chem. Phys.**, v. 129, n. 4, p. 044310, 2008. 21, 117
- [43] HARB, M.; RABILLOUD, F.; SIMON, D. Structural, electronic, magnetic and optical properties of icosahedral silver–nickel nanoclusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 16, p. 4246–4254, 2010. 21
- [44] WANG, Y.; TEITEL, S.; DELLAGO, C. Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations. **J. Chem. Phys.**, v. 122, n. 21, p. 214722, 2005. 21

- [45] WANG, R.; DMITRIEVA, O.; FARLE, M.; DUMPICH, G.; ACET, M.; MEJIA-ROSALES, S.; PEREZ-TIJERINA, E.; YACAMAN, M. J.; KISIELOWSKI, C. FePt icosahedra with magnetic cores and catalytic shells. **The J. Phys. Chem.**, v. 113, n. 11, p. 4395–4400, 2009. 21
- [46] LARSSON, P.; LARSSON, J. A.; AHUJA, R.; DING, F.; YAKOBSON, B. I.; DUAN, H.; ROSÉN, A.; BOLTON, K. Calculating carbon nanotube–catalyst adhesion strengths. **Phys. Rev. B**, v. 75, n. 11, p. 115419, 2007. 21, 69, 88
- [47] DING, F.; LARSSON, P.; LARSSON, J.; DUAN, R.; ROSE, A.; BOLTON, K. The importance of strong carbon metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. **Nano Lett.**, v. 8, p. 463–468, 2008. 21, 25, 26, 27, 110
- [48] SILVEARV, F.; LARSSON, P.; JONES, S. L.; AHUJA, R.; LARSSON, J. A. Establishing the most favorable metal–carbon bond strength for carbon nanotube catalysts. **J. Mater. Chem.**, v. 3, n. 14, p. 3422–3427, 2015. 21, 25, 26, 27, 69, 73, 74, 75, 84, 90, 111
- [49] WANG, Q.; WANG, H.; WEI, L.; YANG, S.-W.; CHEN, Y. Reactive sites for chiral selective growth of single-walled carbon nanotubes: A DFT study of Ni₅₅-C_n complexes. **J. Phys. Chem. A**, v. 116, n. 47, p. 11709–11717, 2012. 21
- [50] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. 22
- [51] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. 22
- [52] NIYOGI, S.; HAMON, M.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; ITKIS, M.; HADDON, R. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Acc. Chem. Res.**, v. 35, n. 12, p. 1105–1113, 2002. 22
- [53] SAVAGE, E. **Carbon-carbon composites**. [S.l.]: Springer Sci. & Business Media, 2012. 22
- [54] DRESSELHAUS, G.; RIICHIRO, S. et al. **Physical properties of carbon nanotubes**. [S.l.]: World scientific, 1998. 23
- [55] POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Mat. Sci. Eng. R.**, v. 43, n. 3, p. 61–102, 2004. 23
- [56] SHOKRIEH, M.; RAFIEE, R. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites. **Mech. Comps. Mater**, v. 46, n. 2, p. 155–172, 2010. 23

- [57] KARAIPEKLI, A.; BIÇER, A.; SARI, A.; TYAGI, V. V. Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes. **Energ. Convers. Manage.**, v. 134, p. 373–381, 2017. 23
- [58] ARJMAND, M.; CHIZARI, K.; KRAUSE, B.; PÖTSCHKE, P.; SUNDARARAJ, U. Effect of synthesis catalyst on structure of nitrogen-doped carbon nanotubes and electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of their polymeric nanocomposites. **Carbon**, v. 98, p. 358–372, 2016. 23
- [59] DRESSELHAUS, M. S.; AVOURIS, P. Introduction to carbon materials research. In: **Carbon nanotubes**. [S.l.]: Springer, 2001. p. 1–9. 23
- [60] SGOBBA, V.; GULDI, D. M. Carbon nanotubes - electronic electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 165–184, 2009. 25
- [61] TRAN, T.-T.; MULCHANDANI, A. Carbon nanotubes and graphene nano field-effect transistor-based biosensors. **Trac-Trend. Anal. Chem.**, v. 79, p. 222–232, 2016. 25
- [62] SCHROEDER, V.; SAVAGATRUP, S.; HE, M.; LIN, S.; SWAGER, T. M. Carbon nanotube chemical sensors. **Chem. Rev.**, v. 119, n. 1, p. 599–663, 2019. 25
- [63] FARIA, P. C. B. d.; SANTOS, L. I. d.; COELHO, J. P.; RIBEIRO, H. B.; PIMENTA, M. A.; LADEIRA, L. O.; GOMES, D. A.; FURTADO, C. A.; GAZZINELLI, R. T. Oxidized multiwalled carbon nanotubes as antigen delivery system to promote superior CD8⁺ T cell response and protection against cancer. **Nano Lett.**, v. 14, n. 9, p. 5458–5470, 2014. 25
- [64] BACHTOLD, A.; HADLEY, P.; NAKANISHI, T.; DEKKER, C. Logic circuits with carbon nanotube transistors. **Sci.**, v. 294, n. 5545, p. 1317–1320, 2001. 25
- [65] KRÜGER, M.; BUITELAAR, M.; NUSSBAUMER, T.; SCHÖNENBERGER, C.; FORRO, L. Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor. **Appl. Phys. Lett.**, American Institute of Physics, v. 78, n. 9, p. 1291–1293, 2001. 25
- [66] HELLER, I.; JANSSENS, A. M.; MÄNNIK, J.; MINOT, E. D.; LEMAY, S. G.; DEKKER, C. Identifying the mechanism of biosensing with carbon nanotube transistors. **Nano Lett.**, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 591–595, 2008. 25

- [67] ALLEN, B. L.; KICHAMBARE, P. D.; STAR, A. Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors. **Adv. Mater.**, v. 19, n. 11, p. 1439–1451, 2007. 25
- [68] GOYAL, K.; SINGH, H.; BHATIA, R. Experimental investigations of carbon nanotubes reinforcement on properties of ceramic-based composite coating. **J. Aust. Ceram. Soc.**, v. 55, n. 2, p. 315–322, 2019. 25
- [69] PAULA, J. N. de; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L. O.; LUDVIG, P.; SOUZA, T. C. C.; ROCHA, J. M.; MELO, A. A. V. de. Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes. **J. Petrol. Sci. Eng.**, v. 122, p. 274–279, 2014. 25
- [70] BAI, Y.; SHEN, B.; ZHANG, S.; ZHU, Z.; SUN, S.; GAO, J.; LI, B.; WANG, Y.; ZHANG, R.; WEI, F. Storage of mechanical energy based on carbon nanotubes with high energy density and power density. **Adv. Mater.**, v. 31, n. 9, p. 1800680, 2019. 25
- [71] ZULFIQAR, A.; KHAN, A. R.; RAMAY, S. M.; MAHMOOD, A.; ATIQ, S. Elucidating hydrothermally synthesized CNTs-MnO₂ composites through electrochemical scrutiny for welding electrodes in energy storage. **ECS J. Solid State Sc.**, 2020. 25
- [72] DIDAR, B. R.; BALBUENA, P. B. Growth of carbon nanostructures on Cu nanocatalysts. **The J. Phys. Chem.**, v. 121, n. 13, p. 7232–7239, 2017. 25
- [73] ZHANG, R.; ZHANG, Y.; WEI, F. Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, p. 3661, 2017. 25
- [74] HADMAM, D.; LARSSON, J. A. Length dependent stability of single-walled carbon nanotubes and how it affects their growth. **Carbon**, v. 116, p. 443–447, 2017. 25
- [75] CAI, Z.; LIU, B.; ZOU, X.; CHENG, H.-M. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. **Chem. Rev.**, v. 118, n. 13, p. 6091–6133, 2018. 25
- [76] MOISALA, A.; NASIBULIN, A. G.; KAUPPINEN, E. I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review. **J. Phys. Condens. Mat.**, v. 15, n. 42, p. S3011, 2003. 25, 27
- [77] BARAN, J.; KOLODZIEJCZYK, W.; LARSSON, P.; AHUJA, R.; LARSSON, J. On the stability of single-walled carbon nanotubes and their binding strengths. **Theor. Chem. Acc.**, v. 131, p. 1270, 2012. 25, 69

- [78] DAI, H. **Nanotube growth and characterization**. [S.l.: s.n.], 2001. 29–53 p. 25
- [79] WANG, Y.; KIM, M. J.; SHAN, H.; KITTRELL, C.; FAN, H.; ERICSON, L. M.; HWANG, W.-F.; AREPALLI, S.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R. E. Continued growth of single-walled carbon nanotubes. **Nano Lett.**, v. 5, p. 997–1002, 2005. 26, 110
- [80] CAO, K.; ZOBEBIER, T.; BISKUPEK, J.; BOTOS, A.; MCSWEENEY, R. L.; KURTOGLU, A.; STOPPIELLO, C. T.; MARKEVICH, A. V.; BESLEY, E.; CHAMBERLAIN, T. W. et al. Comparison of atomic scale dynamics for the middle and late transition metal nanocatalysts. **Nat. Comm.**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2018. 26
- [81] OHTA, Y.; OKAMOTO, Y.; IRLE, S.; MOROKUMA, K. Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations of SWCNT growth by surface carbon diffusion on an iron cluster. **Carbon**, v. 47, n. 5, p. 1270–1275, 2009. 26
- [82] PAGE, A. J.; MINAMI, S.; OHTA, Y.; IRLE, S.; MOROKUMA, K. Comparison of single-walled carbon nanotube growth from Fe and Ni nanoparticles using quantum chemical molecular dynamics methods. **Carbon**, v. 48, n. 11, p. 3014–3026, 2010. 26, 27, 110
- [83] HELVEG, S.; LOPEZ-CARTES, C.; SEHESTED, J.; HANSEN, P. L.; CLAUSEN, B. S.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ABILD-PEDERSEN, F.; NORSKOV, J. K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. **Nature**, v. 427, n. 6973, p. 426–429, 2004. 26, 27
- [84] QU, L.; DU, F.; DAI, L. Preferential syntheses of semiconducting vertically aligned single-walled carbon nanotubes for direct use in fets. **Nano Lett.**, v. 8, n. 9, p. 2682–2687, 2008. 27
- [85] YAZYEV, O. V.; PASQUARELLO, A. Effect of metal elements in catalytic growth of carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, n. 15, p. 156102, 2008. 27
- [86] HATREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. **Math. Proc. Camb. Philos. Soc.**, v. 24, p. 111, 1928. 29
- [87] FOCK, V. Approximation method for the solution of the quantum mechanical multibody problems. **Z. Physik**, v. 61, p. 126, 1930. 29, 100
- [88] THOMAS, L. The calculation of atomic fields. **Math. Proc. Camb. Philos. Soc.**, v. 23, p. 542, 1927. 29, 33, 95
- [89] FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Z. Physik.**, v. 48, p. 73, 1928. 29, 33, 95

- [90] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864, 1964. 29, 33, 34, 63
- [91] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Ann. der Phys.**, v. 84, p. 457, 1927. 31
- [92] KOHN, W.; SHAM, J. L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev. B**, v. 140, p. A133, 1965. 36, 40, 63
- [93] SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Phys. Rev.**, v. 81, n. 3, p. 385, 1951. 41
- [94] GEL-LMANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. **Phys. Rev.**, v. 106, n. 2, p. 364, 1957. 41
- [95] CARR, W. J. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. **Phys. Rev.**, v. 122, n. 5, p. 1437, 1961. 41
- [96] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. 41
- [97] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996. 42, 63
- [98] PERDEW, J.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev.**, v. 45, p. 13344, 1992. 42
- [99] MORENO, R.; BANNIER, E. Feedstock suspensions and solutions. In: **Future Development of Thermal Spray Coatings**. [S.l.]: Elsevier, 2015. p. 51–80. 44
- [100] BERLAND, K.; COOPER, V. R.; LEE, K.; SCHRODER, E.; THONHAUSER, T.; HYLDGAARD, P.; LUNDQVIST, B. I. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. **Rep. on Prog. Physics**, v. 78, n. 6, p. 066501, 2015. 44
- [101] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **J. Chem. Phys.**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014. 44
- [102] BERLAND, K.; ARTER, C. A.; COOPER, V. R.; LEE, K.; LUNDQVIST, B. I.; SCHRODER, E.; THONHAUSER, T.; HYLDGAARD, P. van der Waals density functionals built upon the electron-gas tradition: Facing the challenge of competing interactions. **J. Chem. Phys.**, v. 140, n. 18, p. 18A539, 2014. 44

- [103] CARRASCO, J.; MICHAELIDES, A.; SCHEFFLER, M. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **J. Chem. Phys.**, v. 130, n. 18, p. 184707, 2009. 44
- [104] GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **J. Comp. Chem.**, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. 45, 63
- [105] GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction DFT-D for the 94 elements H-Pu. **J. Chem. Phys.**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. 45, 46, 47
- [106] CASIMIR, H. B. G.; POLDER, D. The influence of retardation on the london-van der Waals forces. **Phys. Rev.**, v. 73, p. 360–372, 1948. 46
- [107] ZIBORDI-BESSE, L.; TERESHCHUK, P.; CHAVES, A. S.; SILVA, J. L. D. Ethanol and water adsorption on transition-metal 13-atom clusters: A density functional theory investigation within van der Waals corrections. **J. Phys. Chem. A**, v. 120, n. 24, p. 4231–4240, 2016. 47, 88
- [108] RYDE, U.; MATA, R. A.; GRIMME, S. Does DFT-D estimate accurate energies for the binding of ligands to metal complexes? **Dalton Trans.**, v. 40, p. 11176–11183, 2011. 47
- [109] BAKHSHI, F.; FARHADIAN, N. Co-doped graphene sheets as a novel adsorbent for hydrogen storage: DFT and DFT-D3 correction dispersion study. **Int. J. Hydrog. Energ.**, v. 43, n. 17, p. 8355–8364, 2018. 47
- [110] GANJI, M. D.; HOSSEINI-KHAH, S. M.; AMINI-TABAR, Z. Theoretical insight into hydrogen adsorption onto graphene: a first-principles B3LYP-D3 study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 2504–2511, 2015. 47
- [111] JACOBSEN, H.; CAVALLO, L. On the accuracy of DFT methods in reproducing ligand substitution energies for transition metal complexes in solution: The role of dispersive interactions. **Chem. Phys. Chem.**, v. 13, n. 2, p. 562–569, 2012. 47
- [112] TAKEDA, T. The scalar relativistic approximation. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, Springer, v. 32, n. 1, p. 43–48, 1978. 47
- [113] KOELLING, D.; HARMON, B. A technique for relativistic spin-polarised calculations. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 10, n. 16, p. 3107, 1977. 47

- [114] DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. part ii. **P. Roy. Soc. A-Math. Phys.**, v. 118, n. 779, p. 351–361, 1928. 47, 48
- [115] ARRKEN, G.; WEBER, H. **Mathematical methods for physicists international student edition**. [S.l.]: Academic press, 2005. 47
- [116] MARTIN, R. M.; MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. 48
- [117] PIOTROWSKI, M. J.; UNGUREANU, C. G.; TERESHCHUK, P.; BATISTA, K. E. A.; CHAVES, A. S.; GUEDES-SOBRINHO, D.; SILVA, J. L. F. D. Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der Waals corrections, spin–orbit coupling, and PBE+U of 42 metal systems. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, p. 28844–28856, 2016. 51, 63, 65, 66
- [118] KITTEL, C. et al. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: Wiley New York, 1976. 51
- [119] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. **Solid state physics**. [S.l.]: New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. 51, 52
- [120] SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method**. [S.l.]: Springer Sci. & Business Media, 2006. 52, 53
- [121] FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M. A. **A primer in density functional theory**. [S.l.]: Springer Sci. & Business Media, 2003. 52, 53
- [122] BALDERESCHI, A. Mean-value point in the brillouin zone. **Phys. Rev. B**, v. 7, n. 12, p. 5212, 1973.
- [123] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations molecular dynamics and conjugate gradients. **Rev. Mod. Phys.**, v. 64, p. 1045, 1992. 53
- [124] SINGH, D. J. **Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994. 54
- [125] BLOCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 17953, 1994. 54
- [126] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993. 60, 61, 63

- [127] KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169, 1996. 60, 61, 63
- [128] _____. Vienna ab initio simulation package, users guide. **Vienna, Austria: The University of Vienna**, 2007. 60, 61
- [129] KOHN, W.; MATTHESSON, A. E. Edge electron gas. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, p. 3487, 1998. 63
- [130] PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, S. Generalized gradient approximation made simple. **J. Chem. Phys.**, v. 105, p. 9982, 1996. 63
- [131] PERDEW, J.; KURTH, S. Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century. **Lect. Notes in Phys.**, p. 1–55, 2003. 63
- [132] ZHANG, Y.; LI, Y.; KIM, W.; WANG, D.; DAI, H. Imaging as-grown single-walled carbon nanotubes originated from isolated catalytic nanoparticles. **Appl. Phys. A**, v. 74, n. 3, p. 325–328, 2002. 63
- [133] NASIBULIN, A. G.; PIKHITSA, P. V.; JIANG, H.; KAUPPINEN, E. I. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. **Carbon**, v. 43, n. 11, p. 2251–2257, 2005. 63
- [134] HARRISON, W. A. **Electronic structure and the properties of solids: The Physics of the Chemical Bond**. [S.l.]: Dover Publications, INC., New York, 1980. 65, 67, 81
- [135] SABATIER, P. **La catalyse en chimie organique**. [S.l.]: Librairie Polytechnique, CH. Béranger, Éditeur, 1913. 73
- [136] MEDFORD, A. J.; VOJVODIC, A.; HUMMELSHOJ, J. S.; VOSS, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDDT, F.; THOMAS. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. **J. Catal.**, v. 328, p. 36 – 42, 2015. 73, 74
- [137] HAMMER, B.; NORSKOV, J. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. **Surf. Sci.**, v. 343, n. 3, p. 211–220, 1995. 74
- [138] HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 085104, 2009. 74
- [139] KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: Wiley New York, 1996. 82

- [140] ALONSO, J. A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637–677, 2000. 84
- [141] HAMMER, B.; NORSKOV, J. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. **Surface Sci.**, v. 343, n. 3, p. 211–220, 1995. 87
- [142] STONER, E. C. **Magnetism**. [S.l.]: Methuen, 1930. 87
- [143] NILSSON, A.; PETTERSSON, L.; HAMMER, B.; BLIGAARD, T.; CHRISTENSEN, C. H.; NORSKOV, J. K. The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. **Catal. Lett.**, v. 100, n. 3-4, p. 111–114, 2005. 87, 88
- [144] DING, X.; LI, Z.; YANG, J.; HOU, J. G.; ZHU, Q. Theoretical study of nitric oxide adsorption on Au clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 121, p. 2558–2562, 2004. 88
- [145] BALDEZ, R. N. L.; PIQUINI, P.; SCHMIDT, A. A.; KURODA, M. A. Tunable interaction between metal clusters and graphene. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 33, p. 22153–22160, 2017. 88
- [146] FREIRE, R. L.; KIEJNA, A.; SILVA, J. L. D. Adsorption of water and ethanol on noble and transition-metal substrates: a density functional investigation within van der Waals corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 42, p. 29526–29536, 2016. 88
- [147] HOPPE, R. The coordination number – an “inorganic chameleon”. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 9, p. 25–34, 1970. 107
- [148] _____. **Effective coordination numbers ECoN and mean fictive ionic radii MEFIR**. 1979. 23–52 p. 107

